

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日
Date of Application:

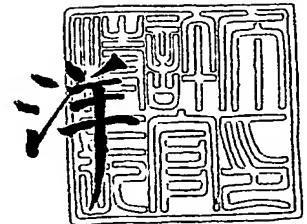
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 4 8 5 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 4 8 5 2]

出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 1033269
【提出日】 平成15年10月24日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B01D 53/94
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 竹島 伸一
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 山下 哲也
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 田中 俊明
【特許出願人】
 【識別番号】 000003207
 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008268
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0306635

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

結晶性のジルコニウム複合酸化物にアルカリ金属と貴金属を担持させた排気ガス浄化用触媒において、前記ジルコニウム複合酸化物が、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素によってジルコニウムの一部が置換されており、この元素置換による結晶格子の伸びが略理論値となっていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

前記アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素が、ジルコニウム複合酸化物中の全金属元素の全モル数を基準として5～50モル%存在する、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

ジルコニウムの一部がランタンにより置換されている、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】

ジルコニウム複合酸化物に担持される前記アルカリ金属がセシウムである、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】

ジルコニウム複合酸化物に担持される前記貴金属が白金である、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【書類名】明細書

【発明の名称】排気ガス浄化用触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車等の内燃機関からの排気ガスを浄化するための排気ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中には、炭化水素系化合物（以下「HC」という。）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）等の物質（エミッション）が含まれている。これらの物質の排出量を減らすために、エンジンの空燃比等の、燃焼条件の最適化の他、排ガス中に含まれる物質を排ガス浄化触媒によって除去する方法が一般的に用いられている。

【0003】

この排ガス浄化触媒としては、アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に、白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）等の貴金属を担持した、いわゆる三元触媒が一般的である。この三元触媒は、CO及びHCを酸化するとともに、NO_xをN₂に還元する能力を有することが知られている。

【0004】

一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される二酸化炭素（CO₂）の発生量を抑えることが問題となっており、その対応策として、酸素過剰（リーン）雰囲気において希薄燃焼させる、いわゆるリーンバーンエンジンが開発されている。このリーンバーンエンジンにおいては、燃料の使用量が低減され、その結果、燃焼排気ガスであるCO₂の発生を抑制することができる。

【0005】

これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比（ストイキ）において排気ガス中のHC、CO、NO_xを同時に酸化・還元するものであり、上記のようなリーンバーン時の排気ガスの酸素過剰雰囲気においては、HC及びCOの酸化除去は可能であるが、NO_xの還元除去に対しては十分な浄化性能を示さない。

【0006】

そこで、リーンバーンにおいて、常時は酸素過剰のリーン条件で燃焼させ、一時的にストイキ〜リッチ条件とすることにより排気ガスを還元雰囲気としてNO_xを還元浄化するシステムが開発された。そしてこのシステムに最適な、リーン雰囲気でNO_xを吸蔵し、ストイキ〜リッチ雰囲気で吸蔵されたNO_xを放出するNO_x吸蔵材を用いたNO_x吸蔵還元型の排気ガス浄化用触媒が開発された。

【0007】

このNO_x吸蔵還元型の排気ガス浄化用触媒は、アルミナ等の多孔質金属酸化物の担体上にアルカリ金属、アルカリ土類金属もしくは希土類元素からなるNO_x吸蔵材の層を形成し、さらに白金等の貴金属触媒を担体表面上に担持して構成されている。この触媒では、排気ガスの空燃比がリーンのときには排気ガス中に含まれるNO_xは貴金属触媒により酸化されて硝酸塩の形でNO_x吸蔵材に吸蔵される。次いで、排気ガスの空燃比が短時間リッチにされると、この間にNO_x吸蔵材に吸蔵されていたNO_xが放出されると共にHCやCOの還元性成分と反応して浄化され、次いで再び排気ガスの空燃比がリーンに戻されるとNO_x吸蔵材へのNO_xの吸蔵が開始され、リーンバーンエンジンからの排気ガスであってもNO_xを効率よく浄化することができる。

【0008】

ところが、このNO_x吸蔵還元型の排気ガス浄化用触媒は、排気ガス温度が特に500℃以上の高温ではNO_x浄化能がかなり低下するという問題がある。そこで、高温域においても高いNO_x浄化能を有する、ペロブスカイト型複合酸化物からなる排気ガス浄化用触媒が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0009】

【特許文献1】特開 2002-143684 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

この排気ガス浄化用触媒では、ペロブスカイト型複合酸化物の促進された NO_x 直接分解作用を有するため、従来よりも広い温度範囲にわたって高い NO_x 浄化性能を有するとされているが、おおよそ 700°C において NO_x 吸蔵が頭打ちとなり、それ以上の高温では NO_x を保持することができなかった。また、実用的条件においては十分な NO_x 浄化率が達成されなかった。

【0011】

従って本発明は、触媒担体として、特定の元素を結晶構造内に有するジルコニウム複合酸化物を用いることにより、 1000°C の高温まで NO_x 浄化を達成することができる排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記問題点を解決するために1番目の発明によれば、結晶性のジルコニウム複合酸化物にアルカリ金属と貴金属を担持させた排気ガス浄化用触媒において、前記ジルコニウム複合酸化物が、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素によってジルコニウムの一部が置換されており、この元素置換による結晶格子の伸びが略理論値となっている。

【0013】

2番目の発明によれば、1番目の発明において、前記アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素が、ジルコニウム複合酸化物中の全金属元素の全モル数を基準として5～50モル%存在する。

【0014】

3番目の発明によれば、1番目の発明において、ジルコニウムの一部がランタンにより置換されている。

【0015】

4番目の発明によれば、1番目の発明において、ジルコニウム複合酸化物に担持される前記アルカリ金属がセシウムである。

【0016】

5番目の発明によれば、1番目の発明において、ジルコニウム複合酸化物に担持される前記貴金属が白金である。

【発明の効果】

【0017】

本発明の排気ガス浄化用触媒では、 1000°C という高温においても NO_x を浄化することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、結晶性のジルコニウム複合酸化物の担体にアルカリ金属と貴金属を担持させたものである。このアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムを用いることができ、貴金属としては、白金、パラジウム、ロジウム等を用いることができる。アルカリ金属の担持量は0.05～0.3モル/Lとすることが好ましく、貴金属の担持量は1～5 g/Lとすることが好ましい。

【0019】

本発明の排気ガス浄化用触媒における担体は、図1(A)に示すように、基本的には酸化ジルコニウムの結晶構造を有しており、この結晶構造中のジルコニウムの一部がアルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素

によって置換されているジルコニウム複合酸化物である。ここで、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムを用いることができる。希土類金属としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを用いることができる。IIIB族元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムを用いることができる。このアルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の含有量は、ジルコニウム複合酸化物中の全金属元素の全モル数を基準として5～50モル%である。

【0020】

結晶性酸化ジルコニウムを構成するジルコニウムは4価であるため、これを2価のアルカリ土類金属、3価の希土類金属もしくはIIIB族元素、例えばランタンによって置換すると、図1(B)に示すように結晶格子内に酸素の存在しない酸素欠陥が形成される。

【0021】

さらにこの複合酸化物には上記のように、アルカリ金属、たとえばセシウムが担持されており、このセシウムによって図1(C)に示すように、酸素欠陥に電子 e^- が供与される。この電子が供与された酸素欠陥はきわめて強い塩基性を示し、従って電子の供与された酸素欠陥を以下、超強塩基点と称する。

【0022】

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、担体であるジルコニウム複合酸化物がその全体にわたって図1(C)に示すような結晶構造を有しており、さらにその全体にわたって無数の超強塩基点が一様に分布している。ところで、酸化ジルコニウム中のジルコニウムの一部をランタン等によって置換した担体を用いる従来の触媒は、共沈法あるいはアルコキシド法のような従来の複合酸化物の製造方法によって製造しており、十分にランタンをジルコニウムと置換させることができず、超強塩基点の量が十分ではなく、さらにこの超強塩基点を一様に分布させることができなかった。これに対し、本発明の触媒における担体では、所定の方法を用いることにより、十分な量のランタン等をジルコニウムと置換させることができ、十分な量の超強塩基点を一様に分布させることができる。この十分な量のランタン等が置換していることは、元素置換によるジルコニウム酸化物の結晶格子の伸びが略理論値であることにより反映される。

【0023】

このように、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素によってジルコニウムの一部が置換されており、この元素置換による結晶格子の伸びが略理論値となっているジルコニウム複合酸化物は、以下の方法によって製造することができる。

【0024】

すなわち、加水分解してジルコニウムの水酸化物を生成する有機化合物を溶解した有機相と、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる第2の元素をイオンとして含む水相とを接触させることにより、それらの界面におけるジルコニウム有機化合物の加水分解反応によりジルコニウムの水酸化物を生成させる過程でこの生成物中に第2の元素を取り込み、得られる複合水酸化物(前駆体)を焼成してジルコニウム及び第2の元素の複合酸化物を得る。

【0025】

ここで加水分解してジルコニウムの水酸化物を生成する有機化合物は知られており、本発明ではそのいずれであっても使用することができる。例えば、ジルコニウムアルコキシド、アセチルアセトンジルコニウム錯体を挙げることができる。

【0026】

ジルコニウム $Zr(O R)_4$ の加水分解反応も知られており、形式的には、 $Zr(O R)_4 + 4 H_2 O \rightarrow Zr(O H)_4 + 4 R O H$ 、次いで、 $Zr(O H)_4 \rightarrow Zr O_2 + 2 H_2 O$ で表される。

【0027】

アセチルアセトン錯体 $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_4\text{Zr}$ の加水分解反応も知られており、 $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_4\text{Zr} + 4\text{ROH} \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{Zr}(\text{OH})_4$ 、次いで、 $\text{Zr}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ で表される。

【0028】

ジルコニウムアルコキシドやアセチルアセトンジルコニウム錯体などの有機金属化合物は、極性有機溶媒、無極性有機溶媒などの中から適当な溶媒を選択すれば比較的容易に溶解できる。有機溶媒の例としては、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類がある。有機溶媒の選択基準としては、界面活性剤の溶解度その他マイクロエマルジョンを形成する領域の広さ（水／界面活性剤のモル比が大きい）等がある。

【0029】

このように加水分解して水酸化物を生成する有機金属化合物を溶解した有機相中に水を添加すると、有機金属化合物の加水分解反応が開始、進行することが知られている。一般的には、有機金属化合物を溶解した有機相に水を添加し、攪拌して金属水酸化物を得ることができる。

【0030】

また、有機相（油相）中に水相を界面活性剤で微細に分散させた油中水型エマルジョン、マイクロエマルジョンを形成しておいて、その有機相（油相）中に有機金属化合物（有機金属化合物を有機溶剤に溶解した溶液）を添加し、攪拌することで、微細な金属水酸化物又は酸化物が生成することも知られている。限定するものではないが、界面活性剤で取り囲まれた水相からなる多数のミセル表面が、反応核となること、あるいは界面活性剤が生成した水酸化物の微粒子を安定化させることで、微細な生成物の粒子が得られると考えられている。

【0031】

上記のような、加水分解反応において、複数の加水分解性有機金属化合物を有機相中に溶解しておくことで、水と接触させたとき、その複数の有機金属化合物が加水分解して、複数の金属の水酸化物が同時に生成することも知られている。

【0032】

本発明では、この加水分解性有機金属化合物のうちの1種類（ジルコニウムを含む化合物）を有機相に存在させ、その有機相と水相との接触の際に、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる第2の金属元素、さらには第3以降の金属元素を、従来のように有機相中ではなく、水相中にイオンとして存在させておくことを特徴とする。

【0033】

水相中にイオンとして存在させることは、水溶性金属塩、特に、硝酸塩、塩化物などの無機酸塩、さらに酢酸塩、乳酸塩、シュウ酸塩などの有機酸塩を用いることができる。水相中に存在する第2の元素のイオンは金属の単体イオンのほか、第2の元素を含む錯イオンでもよい。第3以降の元素のイオンも同様である。

【0034】

有機相と水相を接触させると、有機相中の有機ジルコニウム化合物が水と接触することで加水分解反応を起こしてジルコニウムの水酸化物又は酸化物を生成するが、このとき、本発明によれば、水相中に存在する金属のイオンが加水分解生成物であるジルコニウムの水酸化物（又は酸化物）中に取り込まれることが見出された。この現象は従来知られていない。水相中のイオンが特別の沈降操作を行わなくても水酸化物中に取り込まれる理由は十分に理解されないが、有機ジルコニウム化合物がアルコキシドの場合を例として説明すると、アルコキシドが加水分解されるときに水相中の第2の金属イオンがアルコキシドを誘起して加水分解が進行する、あるいはアルコキシドの加水分解した微小な水酸化物が水相中所定量の金属イオンを捕らえて凝集していくものと考えられる。

【0035】

本発明によれば、特に、この新規な製法において、有機相中のジルコニウムの有機ジルコニウム化合物が加水分解して得られる水酸化物中に、水相中に存在する第2の金属元素のイオンが取り込まれるが、得られる水酸化物中のジルコニウムと第2の金属元素が非常に均一に分散した水酸化物を得ることができ、その均一さは従来のアルコキシド法、即ち、有機相中に複数の金属アルコキシドを存在させた場合と比べて顕著に優れ得ることが見出された。比較的低い焼成温度でも焼成後の複合酸化物のジルコニウムと第2の金属元素が原子レベルで理想的に混合された複合酸化物（固溶体）も得られた。このようなことは従来の金属アルコキシド法では達成されていなかった。従来の金属アルコキシド法では金属アルコキシドの種類によって安定性が異なるので第1の金属元素と第2の金属元素の間で不均一な生成物しか得られない。

【0036】

本発明において用いる複合酸化物におけるジルコニウム及び第2の金属元素の相対比は、有機相中のジルコニウムの量と水相中の第2の金属元素の量の比により調整することができる。

【0037】

本発明では、反応系が油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系であることが好ましい。この場合、第一にマイクロエマルション径が数nm～十数nmと極めて小さく、油相－水相界面が極めて広い（径が10nm場合で8000m²/リッター程度）ことによる加水分解速度の高速化、第二に水相が分級化され、一個当たりでは極く少量の金属イオン（おおよそ100個程度）しか含まないことによる均質化の効果によると考えられる。

。

【0038】

この意味でマイクロエマルションの水相の径は2～40nm、好ましくは2～15nm、より好ましくは2～10nmであることが好ましい。

【0039】

油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系を形成する方法は知られている。有機相媒体としては、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類など上記の有機溶媒と同様のものが使用できる。本考案で用いることができる界面活性剤は、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤など多種に渡り、用途に合わせて有機相（油相）成分との組合せで使用する事ができる。

【0040】

非イオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレン（ $n=5$ ）ノニルフェニルエーテルに代表されるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレン（ $n=10$ ）オクチルフェニルエーテルに代表されるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレン（ $n=7$ ）セチルエーテルなどに代表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタントリオレートに代表されるポリオキシエチレンソルビタン系界面活性剤などを用いることができる。

【0041】

アニオン系界面活性剤としては、ジ-2-エチレンヘキシルスルフォ琥珀酸ナトリウムなどが用いることができ、カチオン系界面活性剤としては、セチルトリメチルアンモニウムクロライドやセチルトリメチルアンモニウムプロマイドなどを用いることができる。

【0042】

油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系が好ましいが、水中油型エマルション系でも行うことが可能である。

【0043】

本発明では、3以上の元素の複合酸化物を製造する場合には、第3以降の元素は水相中に存在させる。有機相中に複数の加水分解性有機金属化合物を存在させると、有機相中では加水分解性有機金属化合物間で安定性に差があるため不均一な生成物になるからである。もっとも、ジルコニウムと第2の金属元素の間では均一である必要があるが、ジルコニ

ウムと第3の金属元素の間では均一性が重要でなければ、第3の元素の有機金属化合物を有機相中に存在させてもよい。

【0044】

上記のように、有機相と水相を接触させて加水分解反応を行うと、一般的に水酸化物（前駆体）が生成する。本発明によれば、いずれにしても、生成物を乾燥後、焼成して複合酸化物を製造する。生成物の分離、乾燥方法は従来どおりでよい。

【0045】

焼成条件も従来と同様でよく、焼成の温度、焼成雰囲気などは、特定の複合酸化物の種類に応じて選択すればよい。しかし、一般的にいて、従来と比べてより低温で焼成できる。予め金属元素が均一に分散しているため金属元素を固体中で拡散させるエネルギーが少なくよいためと考えられる。

【0046】

図2に、上記のジルコニウム複合酸化物の製造方法をランタンジルコニアのマイクロエマルジョンを利用した合成を例にして模式的に示す。図2を参照すると、マイクロエマルジョンMEの水相中に硝酸ランタンなどを溶解しておき、それにジルコニウムアルコキシドを添加混合することで、ランタンジルコニアを合成する。即ち、マイクロエマルジョンの有機相中には1種類だけの金属アルコキシド、すなわちジルコニウムアルコキシドを添加しておく。有機相中に複数の金属アルコキシドを存在させるとその安定性に差があるので、有機相が水と接触したときに均一な加水分解生成物が得られないのに対して、この方法によればその不都合が解決されるものである。従って、3種類以上の金属元素の複合酸化物を合成する場合には、第3の元素以降は水相中に添加する。

【0047】

加水分解性有機金属化合物の加水分解反応は知られている。本発明によれば、有機相中の加水分解性有機ジルコニウム化合物を水相とを接触させて加水分解反応を行うときに、水相中に第2の元素がイオンとして存在すると、加水分解反応生成物である水酸化物中に第2の元素が取り込まれることが見出された。この反応は水相中の第2の元素イオンが界面活性剤の親水基に電氣的に吸寄せられ、有機ジルコニウム、化合物が加水分解されるときに同時に取り込まれることにより第2元素を含んだ複合酸化物となるものである。さらに、この反応のために、有機ジルコニウム化合物に含まれるジルコニウムと水相中の第2元素とが加水分解反応生成物、更に複合酸化物中に均一に分散、混合されることが可能になることも見出された。

【0048】

こうして得られたジルコニウム複合酸化物を担体として用い、この担体に、従来の方法と同様にしてアルカリ金属及び貴金属を担持させることにより、本発明の排気ガス浄化用触媒が得られる。

【0049】

こうして得られる本発明の排気ガス浄化用触媒による、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときのNO_xの浄化作用について説明する。図3は本発明の排気ガス浄化用触媒を火花点火式内燃機関に適用した場合を示している。なお、本発明は圧縮着火式内燃機関にも適用することもできる。

【0050】

図3を参照すると、1は機関本体、2はシリンダブロック、3はシリンダヘッド、4はピストン、5は燃焼室、6は電気制御式燃料噴射弁、7は点火栓、8は吸気弁、9は吸気ポート、10は排気弁、11は排気ポートを夫々示す。吸気ポート9は対応する吸気枝管12を介してサージタンク13に連結され、サージタンク13は吸気ダクト14を介してエアクリーナ15に連結される。吸気ダクト14内にはステップモータ16により駆動されるスロットル弁17が配置され、更に吸気ダクト14内には吸入空気の質量流量を検出するための吸入空気量センサ18が配置される。一方、排気ポート11は排気マニホールド19を介して本発明の排気ガス浄化用触媒20を内蔵した触媒コンバータ21に連結され

る。

【0051】

排気マニホールド19とサージタンク13とは排気ガス再循環（以下、EGRと称す）通路22を介して互いに連結され、EGR通路22内には電気制御式EGR制御弁23が配置される。また、EGR通路22周りにはEGR通路22内を流れるEGRガスを冷却するための冷却装置24が配置される。図1に示される実施例では機関冷却水が冷却装置24内に導びかれ、機関冷却水によってEGRガスが冷却される。一方、各燃料噴射弁6は燃料供給管25を介して燃料リザーバ、いわゆるコモンレール26に連結される。このコモンレール26内へは電気制御式の吐出量可変な燃料ポンプ27から燃料が供給され、コモンレール26内に供給された燃料は各燃料供給管25を介して燃料噴射弁6に供給される。コモンレール26にはコモンレール26内の燃料圧を検出するための燃料圧センサ28が取付けられ、燃料圧センサ28の出力信号に基づいてコモンレール26内の燃料圧が目標燃料圧となるように燃料ポンプ27の吐出量が制御される。

【0052】

電子制御ユニット30はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス31によって互いに接続されたROM（リードオンリメモリ）32、RAM（ランダムアクセスメモリ）33、CPU（マイクロプロセッサ）34、入力ポート35および出力ポート36を具備する。吸入空気量センサ18および燃料圧センサ28の出力信号は対応するAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。また、アクセルペダル40にはアクセルペダル40の踏み量Lに比例した出力電圧を発生する負荷センサ41が接続され、負荷センサ41の出力電圧は対応するAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。更に入力ポート35にはクランクシャフトが例えば30°回転する毎に出力パルスを発生するクランク角センサ42が接続される。一方、出力ポート36は対応する駆動回路38を介して燃料噴射弁6、点火栓7、スロットル弁駆動用ステップモータ16、EGR制御弁23、および燃料ポンプ27に接続される。

【0053】

ピストン4の頂面にはキャビティ43が形成されており、機関低負荷運転時にはキャビティ43内に向けて燃料Fが燃料噴射弁6から噴射される。この燃料Fはキャビティ43の底壁面により案内されて点火栓7に向かい、それによって点火栓7の周りに混合気形成される。次いでこの混合気が点火栓7により着火され、成層燃焼が行われる。このときの燃焼室5内の平均空燃比はリーンとなっており、従って排気ガスの空燃比もリーンとなっている。

【0054】

機関中負荷運転時には吸気行程初期と圧縮行程末期の2回に分けて燃料が噴射される。吸気行程初期の燃料噴射によって燃焼室5内には燃焼室5全体に広がる希薄混合気形成され、圧縮行程末期の燃料噴射によって点火栓7の周りに火種となる混合気形成される。このときも燃焼室5内の平均空燃比はリーンとなっており、従って排気ガスの空燃比もリーンとなっている。

【0055】

一方、機関高負荷運転時には吸気行程初期に燃料が噴射され、それによって燃焼室5内には均一混合気形成される。このときには燃焼室5内の空燃比はリーンか、理論空燃比か、リッチのいずれかにされる。通常、機関は低負荷或いは中負荷のもとで運転され、従って通常はリーン空燃比のもとで継続的に燃焼が行われる。

【0056】

リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに燃焼室5から排出されたNO_xは排気ガス浄化用触媒20により浄化されるが、この排気ガス浄化用触媒20によるNO_xの浄化作用のメカニズムについては必ずしも明らかではないが、これまでの解析の結果、おそらく以下に説明するメカニズムによってNO_xの浄化作用が行われているものと考えられる。

【0057】

即ち、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには排気ガス中に一酸化窒素NOおよび二酸化窒素NO₂等の窒素酸化物NO_xと、過剰酸素O₂とが含まれている。この場合、排気ガス中に含まれる窒素酸化物NO_xの大部分は一酸化窒素NOであり、従って以下代表例としてこの一酸化窒素NOの浄化メカニズムについて説明する。

【0058】

さて、上述したように本発明の排気ガス浄化用触媒20は超強塩基性点を有する。このような超強塩基性点が存在すると酸性である一酸化窒素NOは排気ガス浄化用触媒20の温度が低かろうと高かろうと超強塩基性点に引き寄せられ、その結果一酸化窒素NOは図4(A)又は(B)のいずれかに示す形態で排気ガス浄化用触媒20の超強塩基性点に捕獲される。この場合、前述したように排気ガス浄化用触媒20の担体はその全体に亘って一様に分布した無数の超強塩基性点を有するので排気ガス浄化用触媒20には極めて多量の一酸化窒素NOが吸着されることになる。

【0059】

一酸化窒素NOが超強塩基性点に吸着すると一酸化窒素NOの解離作用と一酸化窒素NOの酸化反応とが生ずる。そこでまず初めに一酸化窒素NOの解離作用について説明する。

【0060】

上述したように排気ガス中の一酸化窒素NOは排気ガス浄化用触媒20上の超強塩基性点に引き寄せられて超強塩基性点に吸着され、捕獲される。このとき一酸化窒素NOに電子e⁻が供与される。一酸化窒素NOに電子e⁻が供与されると一酸化窒素NOのN-O結合の解離が起こり、この場合排気ガス浄化用触媒20の温度が高くなればなるほどこのN-O結合が解離し易くなる。事実、一酸化窒素NOが超強塩基性点に吸着するとその後暫らくしてN-O結合が解離して窒素Nと酸素Oとに解離し、このとき酸素が図4(C)に示されるように酸素イオンO⁻の形で超強塩基性点に残留保持され、窒素Nが超強塩基性点から離れて排気ガス浄化用触媒20上を移動する。

【0061】

排気ガス浄化用触媒20上を移動する窒素Nは排気ガス浄化用触媒20の他の超強塩基性点に吸着されている一酸化窒素NOの窒素N或いは排気ガス浄化用触媒20上を移動する他の窒素Nと結合して窒素分子N₂となり、排気ガス浄化用触媒20から脱離する。このようにしてNO_xが浄化される。

【0062】

ところで一酸化窒素NOが超強塩基性点に吸着するとその後暫らくして一酸化窒素NOが解離し、酸素Oが酸素イオンO⁻の形で超強塩基性点上に捕獲されるので排気ガス浄化用触媒20に存在する超強塩基性点は次第に酸素イオンO⁻で埋まることになる。このように超強塩基性点が酸素イオンO⁻で埋まってくると排気ガス中の一酸化窒素NOは超強塩基性点に吸着している一酸化窒素NOの窒素Nと結合し、その結果N₂Oが生成される。

【0063】

次に排気ガス浄化用触媒20上における一酸化窒素NOの酸化反応について説明する。

リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには排気ガス中に過剰酸素O₂が含まれている。従って超強塩基性点に吸着された一酸化窒素N-O⁻この過剰酸素O₂によって酸化され、それによって硝酸イオンNO₃⁻となる。即ち、排気ガス中の酸素濃度が高いときには反応が硝酸イオンNO₃⁻を生成する方向に進み、斯くしてリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには一部の超強塩基性点に硝酸イオンNO₃⁻が生成、保持される。なお、硝酸イオンNO₃⁻は一酸化窒素NOが結晶を構成している酸素イオンO²⁻と結合することによっても生成され、また生成された硝酸イオンNO₃⁻が結晶を構成しているジルコニウムZr⁴⁺に吸着された状態で排気ガス浄化用触媒20上に保持される場合もある。

【0064】

ところがこの硝酸イオンNO₃⁻は温度が高くなると分解し、一酸化窒素NOとなって放出される。従って排気ガス浄化用触媒20の温度が高くなると排気ガス浄化用触媒20上

には硝酸イオン NO_3^- がほとんど存在しなくなる。このように排気ガス浄化用触媒 20 上にほとんど硝酸イオン NO_3^- が存在しなくなるときの排気ガス浄化用触媒 20 の下限温度を基準温度と称すると、この基準温度は排気ガス浄化用触媒 20 により定まり、本発明の排気ガス浄化用触媒 20 ではこの基準温度はほぼ 600°C である。即ち、排気ガス浄化用触媒 20 の温度がこの基準温度よりも低いときには排気ガス浄化用触媒 20 上に硝酸イオン NO_3^- が生成され、排気ガス浄化用触媒 20 の温度がこの基準温度よりも高いときには排気ガス浄化用触媒 20 上にはほとんど硝酸イオン NO_3^- が存在しないことになる。

【0065】

一方、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには排気ガス中に含まれる過剰酸素 O_2 によって排気ガス浄化用触媒 20 上に担持されている金属、例えばセリウム Ce が酸化され ($\text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CeO}_2$)、それによって排気ガス浄化用触媒 20 上に酸素が貯蔵される。この貯蔵された酸素は結晶構造内に安定してはいり込んでおり、従ってこの貯蔵された酸素は排気ガス浄化用触媒 20 の温度が上昇しても排気ガス浄化用触媒 20 から脱離しない。

【0066】

さてこれまでの説明をまとめると、リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも高いときには排気ガス浄化用触媒 20 上には超強塩基性点に酸素イオン O^- か或いはまだ解離していない一酸化窒素 NO が保持されており、更に排気ガス浄化用触媒 20 上には貯蔵された酸素が保持されている。ただし、このとき排気ガス浄化用触媒 20 上には硝酸イオン NO_3^- はほとんど存在しない。

【0067】

これに対し、リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも低いときにも排気ガス浄化用触媒 20 上には超強塩基性点に酸素イオン O^- か或いはまだ解離していない一酸化窒素 NO が保持されており、更に排気ガス浄化用触媒 20 上には貯蔵された酸素が保持されている。ただし、このときには排気ガス浄化用触媒 20 上には多量の硝酸イオン NO_3^- が生成されている。

【0068】

即ち、別の言い方をすると排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも低いときには排気ガス中の一酸化窒素 NO は排気ガス浄化用触媒 20 上において硝酸イオン NO_3^- に変化し、従ってこのときには排気ガス浄化用触媒 20 上には多量の硝酸イオン NO_3^- が存在するが排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- は比較的少ない。

【0069】

これに対し、排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも高いときには硝酸イオン NO_3^- はたとえ生成されたとしてもただちに分解してしまい、斯くして排気ガス浄化用触媒 20 上には硝酸イオン NO_3^- がほとんど存在しない。一方、このとき排気ガス浄化用触媒 20 上の超強塩基性点に吸着している一酸化窒素 NO の解離作用は活発に行われ、従って超強塩基性点に捕獲されている酸素イオン O^- の量が次第に増大していく。

【0070】

次に排気ガス浄化用触媒 20 の NO_x 浄化性能の回復処理について説明する。この回復処理は排気ガス浄化用触媒 20 の温度に応じて変化し、従って初めに排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも高い場合について説明する。

【0071】

リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも高いときには前述したように排気ガス浄化用触媒 20 の超強塩基性点には解離された酸素イオン O^- が保持される。従ってリーン空燃比のもとの燃焼が続行すると排気ガス浄化用触媒 20 の超強塩基性点は次第に酸素イオン O^- で埋まり、斯くして一酸化窒素 NO が吸着しうる超強塩基性点の個数が次第に減少してくる。その結果、 NO_x の浄化率が次第に低下してくる。

【0072】

この場合、超強塩基性点に保持されている酸素イオン O^- を脱離、即ちパージさせれば

排気ガス浄化用触媒 20 は図 4 (D) に示されるように酸素欠陥に電子 e^- が供与されている元の形態となり、斯くして高い NO_x 浄化率を得られることになる。

【0073】

ところで図 4 (C) からわかるように超強塩基性点は電氣的にプラスである金属イオンの間に位置しており、従って電氣的にマイナスである酸素イオン O^- はこれら金属イオン間に容易に保持される。しかしながらこの酸素イオン O^- と金属イオン間の結合力は弱く、従って酸素イオン O^- は極めて不安定な状態にある。従って超強塩基性点に保持されている酸素イオンのうちの一部の酸素イオン O^- が超強塩基性点からパージされるとこのパージ作用に誘発されて超強塩基性点に保持されている残りの酸素イオン O^- が一気にパージせしめられる。ただし、このとき排気ガス浄化用触媒 20 上に貯蔵されている酸素はパージされない。

【0074】

このように一部の酸素イオンのパージ作用に誘発されて残りの酸素イオン O^- が一気にパージせしめられるメカニズムについては明確にわかっていないが、おそらくパージされた一部の酸素イオンが安定した酸素分子となるとときに放出されるエネルギーによって残りの酸素イオン O^- が一気にパージせしめられるものと考えられる。事実、排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- の一部を排気ガス浄化用触媒 20 からパージさせるのに必要なエネルギーを排気ガス浄化用触媒 20 に付与することにより排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- の一部を排気ガス浄化用触媒 20 からパージさせると、このパージ作用に誘発されて排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている残りの酸素イオン O^- が一気に排気ガス浄化用触媒 20 からパージされることが実験により確かめられている。なお、エネルギーが付与されると超強塩基性点における一酸化窒素 NO の解離作用が促進され、従って吸着している一酸化窒素 NO から解離した酸素イオン O^- もパージされる。

【0075】

即ち、排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている全ての酸素イオン O^- をパージさせるためにはこれら全ての酸素イオン O^- をパージさせるのに必要なエネルギーを付与する必要はなく、これら酸素イオン O^- のうちの一部の酸素イオン O^- をパージさせるのに必要なエネルギーを付与すればよいので酸素イオン O^- をパージさせるためのエネルギーが少なく済むという大きな利点がある。

【0076】

なお、付与すべきエネルギーとしては種々のエネルギーが考えられる。例えば排気ガス温或いは排気ガス浄化用触媒 20 の温度を高温にすると排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- がパージされる。従って付与すべきエネルギーとして、熱エネルギーを用いることができる。

【0077】

排気ガス浄化用触媒 20 に保持されている酸素イオン O^- は排気ガス浄化用触媒 20 の温度が高くなるほど脱離しやすくなる。従って図 5 に示されるように排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- の一部を排気ガス浄化用触媒 20 からパージさせるのに必要なエネルギーの量 E は排気ガス浄化用触媒 20 の温度 T_C が高くなるほど減少する。

【0078】

前述したように吐きガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも高いときにはリーン空燃比のもとでの燃焼が続行すると排気ガス浄化用触媒 20 の超強塩基性点は次第に酸素イオン O^- で埋まり、斯くして一酸化窒素 NO が吸着しうる超強塩基性点の個数が次第に減少してくる。その結果、 NO_x の浄化率が次第に低下してくる。そこで排気ガス浄化用触媒 20 が酸素イオン O^- によって埋まる前に排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- を排気ガス浄化用触媒 20 からパージさせるために、エネルギーを排気ガス浄化用触媒 20 に周期的に付与するようにする。

【0079】

この場合、エネルギーを一定時間毎に、或いは機関の回転数の積算値が設定値を越える毎に、或いは車両の走行距離が一定距離を越える毎に付与することができる。更に、この場合排気ガス浄化用触媒 20 にエネルギーが付与されてから次にエネルギーが付与されるまでの時間間隔を、排気ガス浄化用触媒 20 の温度が高くなるほど増大せしめることもできる。

【0080】

また、排気ガス浄化用 20 に保持されている酸素イオン O^- と一酸化窒素 NO との合計量を推定し、この推定合計量が設定量を越えたときにエネルギーを付与することもできる。即ち、排気ガス中に含まれる一酸化窒素 NO はそのままの形で、或いは解離した後の酸素イオン O^- の形で排気ガス浄化用触媒 20 上に保持される。従って排気ガス浄化用触媒 20 に保持されている酸素イオン O^- と一酸化窒素 NO との合計量は排気ガス中に含まれる一酸化窒素 NO の積算量となる。なお、排気ガス中に含まれる一酸化窒素 NO の量は機関の運転状態に応じて定まり、図 6 には実験により求められた単位時間当り機関から排出される一酸化窒素の量 $Q(NO)$ が機関負荷 L と機関回転数 N の関数としてマップの形で示されている。

【0081】

このようなマップを用いた場合には排気ガス浄化用触媒 20 に保持されている酸素イオン O^- と一酸化窒素 NO との合計量は図 6 に示される一酸化窒素の量 $Q(NO)$ の積算値から推定することができる。従って本発明では図 6 に示される一酸化窒素の量 $Q(NO)$ の積算値を、排気ガス浄化用触媒 20 に保持されている酸素イオン O^- と一酸化窒素 NO との推定合計量として用いている。

【0082】

図 7 は、排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも高いときにおける図 6 に示される $Q(NO)$ の積算値 ΣQ と、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC と、付与されるエネルギーとの関係を示している。

【0083】

図 7 から、排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- と一酸化窒素 NO との積算量 ΣQ が設定量 QX を越えるとエネルギーが付与される。このとき排気ガス浄化用触媒 20 に保持されている酸素イオン O^- がパージされる。また、エネルギーが付与されると排気ガス浄化用触媒 20 に吸着されている一酸化窒素 NO の解離作用が促進され、このとき解離された酸素イオン O^- もパージされる。また、前述したように排気ガス浄化用触媒 20 の温度が高いほどエネルギーを付与したときに酸素イオン O^- がパージされやすく、従って排気ガス浄化用触媒 20 に保持されている酸素イオン O^- の量が同じである場合には排気ガス浄化用触媒 20 の温度が高くなるほど少ないエネルギーでもって全酸素イオン O^- をパージすることができる。従って図 7 に示されるように排気ガス浄化用触媒 20 に付与されるエネルギーの量は、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が高くなるほど減少せしめられる。

【0084】

図 8 はエネルギーの付与制御ルーチンを示している。

図 8 を参照すると、まず初めにステップ 100 において図 6 に示すマップから一酸化窒素量 $Q(NO)$ が算出される。次いでステップ 101 では ΣQ に $Q(NO)$ を加算することによって積算量 ΣQ が算出される。次いでステップ 102 では積算量 ΣQ が設定量 QX を越えたか否かが判別され、 $\Sigma Q > QX$ になったときにはステップ 103 に進んで付与すべきエネルギー量が算出される。次いでステップ 104 ではエネルギーを付与する処理が行われ、次いでステップ 105 では ΣQ がクリアされる。

【0085】

次に付与すべきエネルギーを燃焼室 5 内又は排気ガス中に供給される還元剤によって生成し、リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒 20 の温度が排気ガス浄化用触媒 20 により定まる基準温度よりも高いときに、排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- を排気ガス浄化用触媒 20 からパージさせるときには燃焼室 5 内又は排気ガス中に還元剤を供給して燃焼室 5 内の空燃比又は排気ガスの空燃比をスバ

イク状にリッチにするようにした本発明の排気ガス浄化用触媒を用いた第2実施例について説明する。

【0086】

この場合、還元剤を供給することによって燃焼室5内の空燃比又は排気ガスの空燃比を周期的に、例えば一定時間毎に、或いは機関の回転数の積算値が設定値を越える毎に、或いは車両の走行距離が一定距離を越える毎にリッチにすることができる。

【0087】

一方、この第2実施例においても、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン O^- と一酸化窒素 NO の合計積算量に基づいて空燃比のリッチ制御を行うことができる。

【0088】

図9はこのようリッチ制御を行った場合を示している。

即ち、図9に示されるように、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン O^- と一酸化窒素 NO の合計積算量 ΣQ が設定量 QX を越えると燃焼室5内又は排気ガス中に還元剤が供給されて燃焼室5内又は排気ガスの空燃比 A/F がスパイク状にリッチにされ、それによって排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオン O^- がパージされる。

【0089】

この実施例においては還元剤として炭化水素等を含む燃料が使用されており、この場合還元剤として作用する燃料は理論空燃比に対して過剰となっている燃料分である。即ち、図9で言うハッチングで示される理論空燃比よりもリッチ側の部分が還元剤の量 Qr を表わしている。この還元剤は燃料噴射弁6からの噴射量を増大させることによって燃焼室5内に供給することもできるし、燃焼室5から排出された排気ガス中に供給することもできる。

【0090】

リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒20の温度が排気ガス浄化用触媒20により定まる基準温度よりも高いときに、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素の一部を排気ガス浄化用触媒20から脱離させるのに必要な還元剤を排気ガス浄化用触媒20に供給すると、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている残りの酸素が排気ガス浄化用触媒20からパージされる。このときの現象について図10を参照しつつもう少し詳しく説明する。

【0091】

図10には排気ガス浄化用触媒20に流入する排気ガスの空燃比 A/F がリーンに維持されているときとスパイク状にリッチにされたときにおける排気ガス浄化用触媒20から流出する排気ガス中の酸素濃度(%)の変化と NO_x 濃度(p.p.m.)の変化を示している。

【0092】

前述したようにリーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒20の温度が基準温度よりも高いときには排気ガス浄化用触媒20上には酸素イオン O^- と一酸化窒素 NO が保持されており、更に排気ガス浄化用触媒20上には貯蔵された酸素が保持されている。ただし、排気ガス浄化用触媒20上には硝酸イオン NO_3^- はほとんど存在しない。

【0093】

このような状態で空燃比 A/F がリーンからリッチに切換えられると排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオン O^- の一部が超強塩基性点から脱離せしめられ、これら酸素イオン O^- の脱離作用に誘発されて残りの酸素イオン O^- が一気に脱離せしめられる。空燃比 A/F がリッチになったときでも排気ガス中には通常未燃酸素が含まれているがこの未燃酸素を無視して考えると、空燃比 A/F がリーンからリッチに切換えられたときには通常の触媒であれば触媒から流出する排気ガス中の酸素濃度は零となる。

【0094】

ところが本発明の排気ガス浄化用触媒 20 では空燃比 A/F がリーンからリッチに切換えられると排気ガス浄化用触媒 20 に保持されている酸素イオン O^- が脱離するのでこのとき排気ガス浄化用触媒 20 から流出した排気ガス中の酸素濃度は図 10 に示されるように脱離した酸素イオン O^- の影響によって零にはならない。即ち、空燃比 A/F がリーンからリッチに切換えられると脱離した一部の酸素イオン O^- は還元されるが脱離した大部分の酸素イオン O^- は還元剤により還元されることなく酸素分子 O_2 の形で排気ガス浄化用触媒 20 から排出され、従って図 10 に示されるように空燃比 A/F がリーンからリッチに切換えられたときには排気ガス浄化用触媒 20 から流出する排気ガス中の酸素濃度は或る量となる。次いで時間が経過するにつれて離脱する酸素イオン O^- の量が少なくなるために酸素濃度は図 10 に示されるように徐々に零まで減少し、一旦零まで減少するとその後空燃比 A/F がリッチにされている間、酸素濃度は零に維持される。

【0095】

一方、空燃比 A/F がリーンからリッチに切換えられると排気ガス浄化用触媒 20 の超強塩基性点に保持されている一酸化窒素 NO の一部は解離せしめられ、解離した酸素イオン O^- が脱離される。また、このとき残りの一酸化窒素 NO は還元剤により還元されて窒素と二酸化炭素に分解され、更に排気ガス浄化用触媒 20 に貯蔵されている酸素 O^{2-} は還元剤によって還元される。従って図 10 に示されるように空燃比 A/F がリッチとされている間、排気ガス浄化用触媒 20 から流出する排気ガス中の NO_x 濃度は零となる。

【0096】

このように還元剤を供給すると排気ガス浄化用触媒 20 から一部の酸素イオン O^- をパージすることができ、このパージ作用に誘発されて排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている残りの酸素イオン O^- を排気ガス浄化用触媒 20 からパージすることができる。また、還元剤を供給すると排気ガス浄化用触媒 20 上に吸着している一酸化窒素 NO を還元することができる。従って付与すべきエネルギーを還元剤によって生成させることは極めて好ましいと言える。

【0097】

図 11 は、排気ガス浄化用触媒 20 の浄化性能を回復するために空燃比をリッチにするときに必要とされる、当量比で表された還元剤量 Q_r と、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC との関係を示している。なお、ここで一酸化窒素 NO を還元剤によって還元するようになった場合において燃焼室 5 内の空燃比又は排気ガスの空燃比が一旦リッチにされた後、再び燃焼室 5 内の空燃比又は排気ガスの空燃比がリッチにされるまでの間に生成された一酸化窒素 NO を還元するのに必要な還元剤の量を、還元剤/ NO の当量比が 1 の還元剤量 Q_r と称している。言い換えると、排気ガス中の一酸化窒素 NO が全て硝酸イオン NO_3^- の形で排気ガス浄化用触媒 20 に吸蔵されたと仮定したときに、この吸蔵された硝酸イオン NO_3^- を還元するのに理論上必要な還元剤の量 Q_r を当量比 = 1 の還元剤量と称している。

【0098】

図 11 より、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が基準温度 T_s よりも高いときには還元剤量の当量比は 1.0 よりも小さくなるのがわかる。言い換えると、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が基準温度 T_s よりも高いときには、排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- をパージするために燃焼室 5 内の空燃比又は排気ガスの空燃比をリッチにするときの還元剤量 Q_r は、前回燃焼室 5 内の空燃比又は排気ガスの空燃比がリッチにされたときから今回燃焼室 5 内の空燃比又は排気ガスの空燃比がリッチにされるまでの間に生成された一酸化窒素 NO を還元するのに必要な還元剤の量、即ち当量比が 1.0 である還元剤の量よりも少ない。

【0099】

本発明の排気ガス浄化用触媒を用いた実施例では排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が 1000℃程度の高温度まで NO_x を浄化することができ、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が 1000℃程度の高温度までは空燃比をリッチにするときに当量比が 1.0 以下の量の還元剤を供給すれば排気ガス浄化用触媒 20 の浄化性能を回復することができる。即ち

、排気ガス浄化用触媒 20 に送り込まれた一酸化窒素 NO を還元するのに必要な量よりも少ない量の還元剤を供給することによって排気ガス浄化用触媒 20 の NO_x 浄化性能を回復することができ、従って NO_x 浄化性能の回復のための燃料消費量を低減することができる。

【0100】

因みに、図 11 からわかるように空燃比をリッチにする際に供給すべき還元剤の量 Q_r は、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が 800℃ 程度のときには排気ガス浄化用触媒 20 に流入する排気ガス中に含まれる一酸化窒素 NO を還元するのに必要な還元剤の量、即ち当量比が 1.0 である還元剤の量の約 3 分の 1 しか必要とせず、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が 900℃ 程度のときには排気ガス浄化用触媒 20 に流入する排気ガス中に含まれる一酸化窒素 NO を還元するのに必要な還元剤の量の約 4 分の 1 しか必要とせず、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が 1000℃ 程度のときには排気ガス浄化用触媒 20 に流入する排気ガス中に含まれる一酸化窒素 NO を還元するのに必要な還元剤の量の約 6 分の 1 しか必要としない。即ち、図 9 および図 11 から、排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^{2-} をパージするために供給される還元剤の量 Q_r は、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が高くなるほど減少せしめられることがわかる。

【0101】

一方、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が基準温度 T_s よりも低いときには図 10 に示されるように空燃比をリッチにするときに供給される還元剤の量 Q_r は当量比が 1.0 以上の還元剤量とされる。即ち、前述したようにリーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が基準温度 T_s よりも低いときにも排気ガス浄化用触媒 20 上には点に酸素イオン O^{2-} と一酸化窒素 NO が保持されており、更に排気ガス浄化用触媒 20 上には貯蔵された酸素が保持されている。ただし、このとき排気ガス中の一酸化窒素 NO は排気ガス浄化用触媒 20 上において硝酸イオン NO_3^- に変化し、従って排気ガス浄化用触媒 20 上には多量の硝酸イオン NO_3^- が存在するが排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^{2-} と一酸化窒素 NO は少ない。即ち、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が基準温度 T_s よりも低いときには排気ガス中の一酸化窒素 NO はその大部分が硝酸イオン NO_3^- の形で排気ガス浄化用触媒 20 に吸蔵され、それによって排気ガス中の NO_x の浄化作用が行われる。

【0102】

この場合にも空燃比をリッチにすると排気ガス浄化用触媒 20 に吸蔵された硝酸イオン NO_3^- および一酸化窒素 NO が還元される。しかしながらこのとき還元剤による硝酸イオン NO_3^- の還元効率は 100 パーセントでないので排気ガス浄化用触媒 20 に吸蔵されている硝酸イオン NO_3^- を還元するためには、排気ガス浄化用触媒 20 に吸蔵されている硝酸イオン NO_3^- および一酸化窒素 NO を還元するのに必要な還元剤量よりも多くの還元剤が必要となる。従って上述したように空燃比をリッチにするときに供給される還元剤の量 Q_r は当量比が 1.0 以上の還元剤量とされる。

【0103】

排気ガス浄化用 20 の温度 TC が基準温度 T_s よりも低いときにも図 6 に示されるマップから算出された一酸化窒素量 $Q(NO)$ が積算され、図 12 に示されるようにこの積算量 $\Sigma Q(NO)$ が許容量 MAX を越えたときに空燃比 A/F が一時的にリッチにされる。それによって排気ガス浄化用触媒 20 の浄化性能が回復される。図 12 および図 9 を比較すると、このときの還元剤量 Q_r は図 9 に示す場合に比べてかなり多いことがわかる。また、このときの還元剤量 Q_r は排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC に依存していないことがわかる。

【0104】

図 13 は還元剤の供給制御ルーチンを示している。

図 13 を参照すると、まず初めにステップ 200 において排気ガス浄化用触媒 20 の温度 TC が基準温度 T_s よりも高いか否かが判別される。 $TC > T_s$ のときにはステップ 201 に進んで排気ガス浄化用触媒 20 に保持されている酸素のパージ作用が行われる。即

ちステップ201では図6に示すマップから一酸化窒素量 $Q(NO)$ が算出される。次いでステップ203では ΣQ に $Q(NO)$ を加算することによって積算量 ΣQ が算出される。次いでステップ204では積算量 ΣQ が設定量 QX を越えたか否かが判別され、 $\Sigma Q > QX$ になったときにはステップ205に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ206では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われ、次いでステップ207では ΣQ がクリアされる。

【0105】

一方、ステップ200において $TC \leq Ts$ であると判別されたときにはステップ209に進んで排気ガス浄化用触媒20に吸蔵された硝酸イオン NO_3^- および一酸化窒素 NO を還元するための NO 還元処理が行われる。この NO 還元処理が図14に示されている。図14を参照すると、まず初めにステップ210において図6に示すマップから一酸化窒素量 $Q(NO)$ が積算され、次いでステップ211において $\Sigma Q(NO)$ に $Q(NO)$ を加算することによって積算量 $\Sigma Q(NO)$ が算出される。次いでステップ212では積算量 $\Sigma Q(NO)$ が許容量 MAX を越えたか否かが判別され、 $\Sigma Q(NO) > MAX$ になったときにはステップ213に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ214では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われ、次いでステップ215では $\Sigma Q(NO)$ がクリアされる。

【0106】

ところで前述したように排気ガス浄化用触媒20の温度 TC が基準温度 Ts よりも高いときには排気ガス浄化用触媒20の温度 TC が高くなるほど空燃比をリッチにするときの還元剤量 Qr を減少させることができる。このことは、還元剤量 Qr をほぼ一定にした場合には空燃比をリッチにしてからリッチにするまでの時間間隔を、排気ガス浄化用触媒20の温度 TC が高くなるほど長くすることができることを意味している。

【0107】

従って本発明の排気ガス浄化用触媒を用いた第3実施例では、図15に示されるように排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン O^- をパージするために燃焼室5内の空燃比又は排気ガスの空燃比をリッチにしてから次に燃焼室5内の空燃比又は排気ガスの空燃比をリッチにするまでの時間間隔 tX を、排気ガス浄化用触媒20の温度 TC が高くなるほど増大せしめるようにしている。

【0108】

図16はこの第3実施例を実行するための還元剤の供給制御ルーチンを示している。

図16を参照すると、まず初めにステップ220において排気ガス浄化用触媒20の温度 TC が基準温度 Ts よりも高いか否かが判別される。 $TC > Ts$ のときにはステップ221に進んで前回の処理サイクルから今回の処理サイクルまでの時間 Δt を Σt に加算し、それによって経過時間 Σt が算出される。次いでステップ222では図13から目標とすべき経過時間 tX が算出される。次いでステップ223では経過時間 Σt が目標経過時間 tX を越えたか否かが判別され、 $\Sigma t > tX$ になったときにはステップ224に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ225では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われ、次いでステップ226では Σt がクリアされる。

一方、ステップ220において $TC \leq Ts$ であると判断されたときにはステップ208に進んで図14に示す NO 還元処理が実行される。

【0109】

図17に第4実施例を示す。図17に示されるようにこの実施例では排気ガス浄化用触媒20の下流の排気管43内に排気ガス浄化用触媒20を通過した排気ガス中の NO_x 濃度を検出するための NO_x 濃度センサ44が配置されている。

【0110】

排気ガス浄化用触媒20の超強塩基性点が酸素イオン O^- で埋まっていない間は排気ガス中に含まれる NO_x は排気ガス浄化用触媒20により捕獲されるので排気ガス浄化用触媒20から流出する排気ガス中にはほとんど NO_x が含まれていない。ところが排気ガス浄化用触媒20の超強塩基性点のかなりの部分が酸素イオン O^- によって埋まってくると

排気ガス浄化用触媒 20 により捕獲されることなく排気ガス浄化用触媒 20 を素通りする NO_x 量が次第に増大する。そこでこの第 4 実施例では排気ガス浄化用触媒 20 から流出した排気ガス中の NO_x 濃度が許容値を越えたときには超強塩基性点のかんりの部分が酸素イオン O^- によって埋まっているものと判断し、排気ガス浄化用触媒 20 に流入する排気ガスの空燃比をリーンからスパイク状にリッチにするようにしている。

【0111】

図 18 はこの第 4 実施例を実行するための還元剤の供給制御ルーチンを示している。

図 18 を参照すると、まず初めにステップ 230 において排気ガス浄化用触媒 20 から流出した排気ガス中の NO_x 濃度 D_e が NO_x 濃度センサ 44 により検出される。次いでステップ 231 では NO_x 濃度センサ 44 により検出された NO_x 濃度 D_e が許容値 D_X よりも大きくなったか否かが判別される。 $D_e \leq D_X$ のときには処理サイクルを完了する。これに対して $D_e > D_X$ になるとステップ 232 に進んで排気ガス浄化用触媒 20 の温度 T_C が基準温度 T_s よりも高いか否かが判別される。 $T_C > T_s$ のときにはステップ 233 に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ 234 では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われる。このとき供給される還元剤の量は当量比 = 1 よりも少ない。

【0112】

一方、ステップ 232 において $T_C \leq T_s$ であると判断されたときにはステップ 235 に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ 236 では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われる。このとき供給される還元剤の量は当量比 = 1 よりも多い。

【0113】

図 19 に更に別の実施例を示す。この実施例では破線で示すように排気ガス浄化用触媒 50 がシリンダヘッド 3 の内壁面およびピストン 4 の頂面のような燃焼室 5 の内壁面に担持されるか、又は排気ガス浄化用触媒 51 が排気ポート 11 の内壁面および排気マニホルド 19 の内壁面のような排気通路の内壁面上に担持されている。排気ガス浄化用触媒 50 が燃焼室 5 の内壁面上に担持されている場合には燃焼室 5 内の燃焼ガス或いは既燃ガスが排気ガス浄化用触媒 50 に接触してこれら燃焼ガス或いは既燃ガス中に含まれる窒素酸化物、主として一酸化窒素 NO が排気ガス浄化用触媒 50 に吸着した後に窒素 N と酸素 O に解離し、排気ガス浄化用触媒 51 が排気通路の内壁面上に担持されている場合には燃焼室 5 から排出された排気ガスが排気ガス浄化用触媒 51 に接触してこの排気ガス中に含まれる一酸化窒素 NO が排気ガス浄化用触媒 51 に吸着した後に窒素 N と酸素 O に解離される。

。

【0114】

図 20 に示す実施例では排気ガス浄化用触媒 20 上流の排気マニホルド 19 内に還元剤供給弁 52 が配置され、排気ガスの空燃比をリッチにすべきときにはこの還元剤供給弁 52 から還元剤が排気ガス中に供給される。

【0115】

図 21 に本発明を圧縮着火式内燃機関に適用した場合を示している。なお、図 21 において図 3 に示す火花点火式内燃機関と同様の構成は同一の符号で示す。図 21 において、1 は機関本体、5 は各気筒の燃焼室、6 は各燃焼室 5 内に夫々燃料を噴射するための電気制御式燃料噴射弁、13a は吸気マニホルド、19 は排気マニホルドを夫々示す。吸気マニホルド 13a は吸気ダクト 14 を介して排気ターボチャージャ 53 のコンプレッサ 53a の出口に連結され、コンプレッサ 53a の入口はエアクリーナ 15 に連結される。吸気ダクト 14 内にはスロットル弁 17 が配置され、更に吸気ダクト 14 周りには吸気ダクト 14 内を流れる吸入空気を冷却するための冷却装置 54 が配置される。一方、排気マニホルド 19 は排気ターボチャージャ 53 の排気タービン 53b の入口に連結され、排気タービン 53b の出口は排気ガス浄化用触媒 20 を内蔵した触媒コンバータ 21 に連結される。排気マニホルド 19 の集合部出口には排気ガスの空燃比をリッチにするために例えば炭化水素からなる還元剤を供給するための還元剤供給弁 55 が配置される。排気マニホルド

19と吸気マニホールド13aとはEGR通路22を介して互いに連結され、EGR通路22内には電気制御式EGR制御弁23が配置される。また、EGR通路22周りにはEGR通路22内を流れるEGRガスを冷却するための冷却装置24が配置される。一方、各燃料噴射弁6は燃料供給管25を介してコモンレール26に連結され、このコモンレール26内へは電気制御式の吐出量可変な燃料ポンプ27から燃料が供給される。

【0116】

この圧縮着火式内燃機関では継続的にリーン空燃比のもとで、燃焼が行われており、排気ガス浄化用触媒20の浄化性能を回復するために排気ガスの空燃比を周期的にスパイク状にリッチにするときには還元剤供給弁55から排気ガス中に還元剤が供給される。

【0117】

なお、この圧縮着火式内燃機関においても排気ガス浄化用触媒20の温度TCが排気ガス浄化用触媒20により定まる基準温度Tsよりも高いときには、周期的に供給される還元剤の量は、前回還元剤が供給されてから今回還元剤が供給されるまでの間に排気ガス浄化用触媒20に流入したNOxを還元するのに必要な還元剤の量よりも少なく、排気ガス浄化用触媒20の温度TCが排気ガス浄化用触媒20により定まる基準温度Tsよりも低いときには、周期的に供給される還元剤の量は、前回還元剤が供給されてから今回還元剤が供給されるまでの間に排気ガス浄化用触媒20に流入したNOxを還元するのに必要な還元剤の量よりも多くされる。

【0118】

次に、図21に示される排気ガス浄化用触媒20に代えてパティキュレートフィルタを配置し、このパティキュレートフィルタ上に排気ガス浄化用触媒の層を形成するようにした実施例について説明する。

【0119】

図22(A)および(B)にこのパティキュレートフィルタの構造を示す。なお、図22(A)はパティキュレートフィルタの正面図を示しており、図22(B)はパティキュレートフィルタの側面断面図を示している。図22(A)および(B)に示されるようにパティキュレートフィルタはハニカム構造をなしており、互いに平行をなして延びる複数個の排気流通路60、61を具備する。これら排気流通路は下流端が栓62により閉塞された排気ガス流入通路60と、上流端が栓63により閉塞された排気ガス流出通路61とにより構成される。なお、図22(A)においてハッチングを付した部分は栓63を示している。従って排気ガス流入通路60および排気ガス流出通路61は薄肉の隔壁64を介して交互に配置される。云い換えると排気ガス流入通路60および排気ガス流出通路61は各排気ガス流入通路60が4つの排気ガス流出通路61によって包囲され、各排気ガス流出通路61が4つの排気ガス流入通路60によって包囲されるように配置される。

【0120】

パティキュレートフィルタは例えばコージライトのような多孔質材料から形成されており、従って排気ガス流入通路60内に流入した排気ガスは図22(B)において矢印で示されるように周囲の隔壁64内を通過して隣接する排気ガス流出通路61内に流出する。この実施例では各排気ガス流入通路60および各排気ガス流出通路61の周壁面、即ち各隔壁64の両側表面上および隔壁64内の細孔内壁面上に排気ガス浄化用触媒の層が形成されている。

【0121】

この実施例においても排気ガス浄化用触媒のNOx浄化性能を回復すべきときには排気ガスの空燃比がリッチにされる。また、この実施例では排気ガス中に含まれるパティキュレートがパティキュレートフィルタ内に捕獲され、捕獲されたパティキュレートは排気ガス熱によって順次燃焼せしめられる。もし多量のパティキュレートがパティキュレートフィルタ上に推積した場合には還元剤が供給されて排気ガス温が上昇せしめられ、それによって推積したパティキュレートが着火燃焼せしめられる。

【0122】

次に、圧縮着火式内燃機関において、排気ガス浄化用触媒のNOx浄化性能を回復する

ために燃焼室内における空燃比をリッチにするのに適した低温燃焼方法について説明する。

【0123】

図21に示される圧縮着火式内燃機関ではEGR率（EGRガス量／（EGRガス量＋吸入空気量））を増大していくとスモークの発生量が次第に増大してピークに達し、更にEGR率を高めていくと今度はスモークの発生量が急激に低下する。このことについてEGRガスの冷却度合を変えたときのEGR率とスモークとの関係を示す図23を参照しつつ説明する。なお、図23において曲線AはEGRガスを強力に冷却してEGRガス温をほぼ90℃に維持した場合を示しており、曲線Bは小型の冷却装置でEGRガスを冷却した場合を示しており、曲線CはEGRガスを強制的に冷却していない場合を示している。

【0124】

図23の曲線Aで示されるようにEGRガスを強力に冷却した場合にはEGR率が50パーセントよりも少し低いところでスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ55パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。一方、図23の曲線Bで示されるようにEGRガスを少し冷却した場合にはEGR率が50パーセントよりも少し高いところでスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ65パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。また、図23の曲線Cで示されるようにEGRガスを強制的に冷却していない場合にはEGR率が55パーセントの付近でスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ70パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。

【0125】

このようにEGRガス率を55パーセント以上にするとスモークが発生しなくなるのは、EGRガスの吸熱作用によって燃焼時における燃料および周囲のガス温がさほど高くなり、即ち低温燃焼が行われ、その結果炭化水素が煤まで成長しないからである。

【0126】

この低温燃焼は、空燃比にかかわらずにスモークの発生を抑制しつつNO_xの発生量を低減することができるという特徴を有する。即ち、空燃比がリッチにされると燃料が過剰となるが燃焼温度が低い温度に抑制されているために過剰な燃料は煤まで成長せず、斯くしてスモークが発生することがない。また、このときNO_xも極めて少量しか発生しない。一方、平均空燃比がリーンるとき、或いは空燃比が理論空燃比のときでも燃焼温度が高くなれば少量の煤が生成されるが低温燃焼下では燃焼温度が低い温度に抑制されているためにスモークは全く発生せず、NO_xも極めて少量しか発生しない。

【0127】

一方、この低温燃焼を行うと燃料およびその周囲のガス温は低くなるが排気ガス温は上昇する。このことについて図24（A）、（B）を参照しつつ説明する。

【0128】

図24（A）の実線は低温燃焼が行われたときの燃焼室5内の平均ガス温T_gとクランク角との関係を示しており、図24（A）の破線は通常の燃焼が行われたときの燃焼室5内の平均ガス温T_gとクランク角との関係を示している。また、図24（B）の実線は低温燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温T_fとクランク角との関係を示しており、図24（B）の破線は通常の燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温T_fとクランク角との関係を示している。

【0129】

低温燃焼が行われているときには通常の燃焼が行われているときに比べてEGRガス量が多く、従って図24（A）に示されるように圧縮上死点前は、即ち圧縮行程中は実線で示す低温燃焼時における平均ガス温T_gのほうが破線で示す通常の燃焼時における平均ガス温T_gよりも高くなっている。なお、このとき図24（B）に示されるように燃料およびその周囲のガス温T_fは平均ガス温T_gとほぼ同じ温度になっている。

【0130】

次いで圧縮上死点付近において燃焼が開始されるがこの場合、低温燃焼が行われている

ときには図24(B)の実線で示されるようにEGRガスの吸熱作用により燃料およびその周囲のガス温 T_f はさほど高くない。これに対して通常の燃焼が行われている場合には燃料周りに多量の酸素が存在するために図24(B)の破線で示されるように燃料およびその周囲のガス温 T_f は極めて高くなる。このように通常の燃焼が行われた場合には燃料およびその周囲のガス温 T_f は低温燃焼が行われている場合に比べてかなり高くなる。燃焼が大部分を占めるそれ以外のガスの温度は低温燃焼が行われている場合に比べて通常の燃焼が行われている場合の方が低くなっており、従って図24(A)に示されるように圧縮上死点付近における燃焼室5内の平均ガス温 T_g は低温燃焼が行われている場合の方が通常の燃焼が行われている場合に比べて高くなる。その結果、図24(A)に示されるように燃焼が完了した後の燃焼室5内の既燃ガス温は低温燃焼が行われた場合の方が通常の燃焼が行われた場合に比べて高くなり、斯くして低温燃焼を行うと排気ガス温が高くなる。

【0131】

ところで機関の要求トルク TQ が高くなると、即ち燃料噴射量が多くなると燃焼時ににおける燃料および周囲のガス温が高くなるために低温燃焼を行うのが困難となる。即ち、低温燃焼を行いうるのは燃焼による発熱量が比較的少ない機関中低負荷運転時に限られる。

【0132】

図25において領域Iは煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室5の不活性ガス量が多い第1の燃焼、即ち低温燃焼を行わせることのできる運転領域を示しており、領域IIは煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室内の不活性ガス量が少ない第2の燃焼、即ち通常の燃焼しか行わせることのできない運転領域を示している。

【0133】

図26は運転領域Iにおいて低温燃焼を行う場合の目標空燃比 A/F を示しており、図27は運転領域Iにおいて低温燃焼を行う場合の要求トルク TQ に応じたスロットル弁17の開度、EGR制御弁23の開度、EGR率、空燃比、噴射開始時期 θ_S 、噴射完了時期 θ_E 、噴射量を示している。なお、図27には運転領域IIにおいて行われる通常の燃焼時におけるスロットル弁17の開度等も合わせて示している。

【0134】

図26および図27から運転領域Iにおいて低温燃焼が行われているときにはEGR率が55パーセント以上とされ、空燃比 A/F が15.5から18程度のリーン空燃比とされることがわかる。なお、前述したように運転領域Iにおいて低温燃焼が行われているときには空燃比をリッチにしてもスモークはほとんど発生しない。

【0135】

このように低温燃焼が行われているときにはほとんどスモークを発生させることなく空燃比をリッチにすることができる。従って排気ガス浄化用触媒の NO_x 浄化作用を回復するために排気ガスの空燃比をリッチにすべきときには低温燃焼を行い、低温燃焼のもとで空燃比をリッチにすることもできる。

【0136】

また、上述したように低温燃焼を行うと排気ガス温が上昇する。従って推積したパーティキュレートを着火燃焼させるために排気ガス温を上昇すべきときに低温燃焼を行わせることもできる。

【実施例】

【0137】

実施例1

容積3Lのビーカーに界面活性剤溶液をつくり、これに硝酸ランタン0.03モルを蒸留水140部に溶解をした水溶液を滴下して攪拌し、マイクロエマルジョン液を調製した。次に、ジルコニウムブトキシド0.12モルをシクロヘキサン200部に溶解した溶液を滴下し、ジルコニウムブトキシドの加水分解を行った。直ちに白色の曇りが生じた。その後、沈殿の凝集を制御するために、アンモニア水でpHを8.5に調整した。その後、1時間攪拌を続け、生成物の熟成を行った。母液を濾別し、得られた沈殿をエタノールで3回洗浄し、80℃で一晩乾燥後、大気中600℃で2時間焼成して、ランタンとジルコ

ニウムを含む複合酸化物（ランタンジルコニア）を得た。この複合酸化物の La/Zr モル比は $1/4$ であった。

【0138】

こうして得られたランタンジルコニアを X 線回折法により測定し、 (111) 面の面間隔を求めた。この結果を図 28 に示す。また、比較のため、従来法である共沈法及びアルコキシド法で製造した同様のランタンジルコニアの対応するデータも図 28 に示す。

【0139】

図 28 において、実線で示した直線は ZrO_2 (La 含有率 0) と $\text{LaZrO}_{3.5}$ (La 含有率 50%) の組成における理論的結晶格子の (111) 面間隔の値の間を結ぶ直線であり、各組成 (La 含有率) における計算上の面間隔を表す。共沈法や従来のアルコキシド法によるものは理論値より短い格子定数であり、 La の多くが ZrO_2 結晶格子に置換していないことを表している。それに対して、本発明のランタンジルコニアは完全に理論値どおりの面間隔になっており、 La^{3+} イオンが ZrO_2 格子にほぼ完全に置換されたことが示された。

【0140】

実施例 2

次に、実施例 1 において製造したランタンジルコニアについて、常法によってモノリス基材にコートし、白金を 1wt% 担持させ、さらにアルカリ金属としてセシウムをランタンと同モル数担持させて、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。また、比較として、共沈法及びアルコキシド法により得られたランタンジルコニアを用い、同様にして白金及びセシウムを担持させた。

【0141】

これらの触媒について、高温の NO_x 吸蔵性能について検討した。試験は、 600°C 還元雰囲気において触媒を還元後、 $\text{NO} 714\text{ppm} + \text{O}_2 3\% / \text{N}_2$ バランス流通下、 $750^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}$ に $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で降温させ、 NO_x 低減率を測定した。結果を図 29 に示す。

【0142】

図 29 に示すように、従来の触媒では、 700°C 以上では急激に NO_x 保持能がなくなったのに対して、本発明の触媒では、 1000°C の高温でも NO_x を保持することが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

【0143】

【図 1】 本発明の触媒における超強塩基性点の発現の様子を説明するための図である。

【図 2】 本発明の触媒の製造工程を説明するための図である。

【図 3】 火花点火式内燃機関の全体図である。

【図 4】 一酸化窒素の吸着および解離の様子を説明するための図である。

【図 5】 付与すべきエネルギーの量と排気ガス浄化用触媒の温度との関係を示す図である。

【図 6】 排気ガス中の一酸化窒素量のマップを示す図である。

【図 7】 付与されるエネルギー量を示す図である。

【図 8】 エネルギーの付与を制御するためのフローチャートである。

【図 9】 空燃比のリッチ制御を示す図である。

【図 10】 酸素濃度および NO_x 濃度の変化を示すタイムチャートである。

【図 11】 供給すべき還元剤量と排気ガス浄化用触媒の温度との関係を示す図である。

【図 12】 空燃比のリッチ制御を示す図である。

【図 13】 還元剤の供給を制御するためのフローチャートである。

【図 14】 硝酸イオンおよび一酸化窒素の還元処理を行うためのフローチャートである。

【図 15】 経過時間を示す図である。

- 【図 16】還元剤の供給を制御するためのフローチャートである。
- 【図 17】火花点火式内燃機関の別の実施例を示す全体図である。
- 【図 18】還元剤の供給を制御するためのフローチャートである。
- 【図 19】火花点火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。
- 【図 20】火花点火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。
- 【図 21】圧縮着火式内燃機関を示す全体図である。
- 【図 22】パティキュレートフィルタを示す図である。
- 【図 23】スモークの発生量を示す図である。
- 【図 24】燃焼室内のガス温等を示す図である。
- 【図 25】運転領域 I, II を示す図である。
- 【図 26】空燃比 A/F を示す図である。
- 【図 27】スロットル弁開度等の変化を示す図である。
- 【図 28】ランタンジルコニアの格子間隔を示すグラフである。
- 【図 29】触媒の高温 NO_x 吸蔵性能を示すグラフである。

【符号の説明】

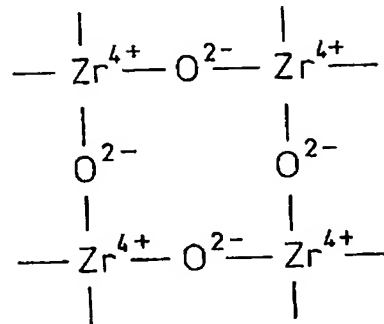
【0144】

- 5…燃焼室
- 6…燃料噴射弁
- 7…点火栓
- 9…吸気ポート
- 11…排気ポート
- 20…排気ガス浄化用触媒

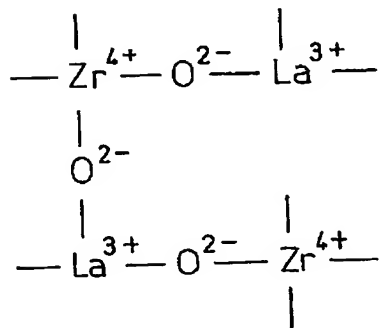
【書類名】 図面
【図 1】

図 1

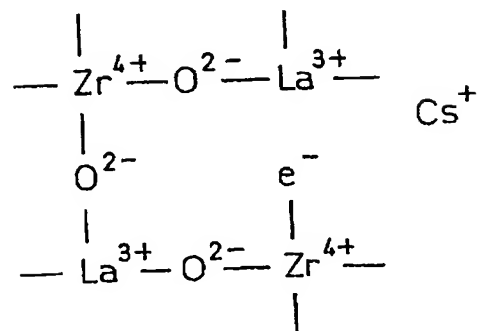
(A)



(B)

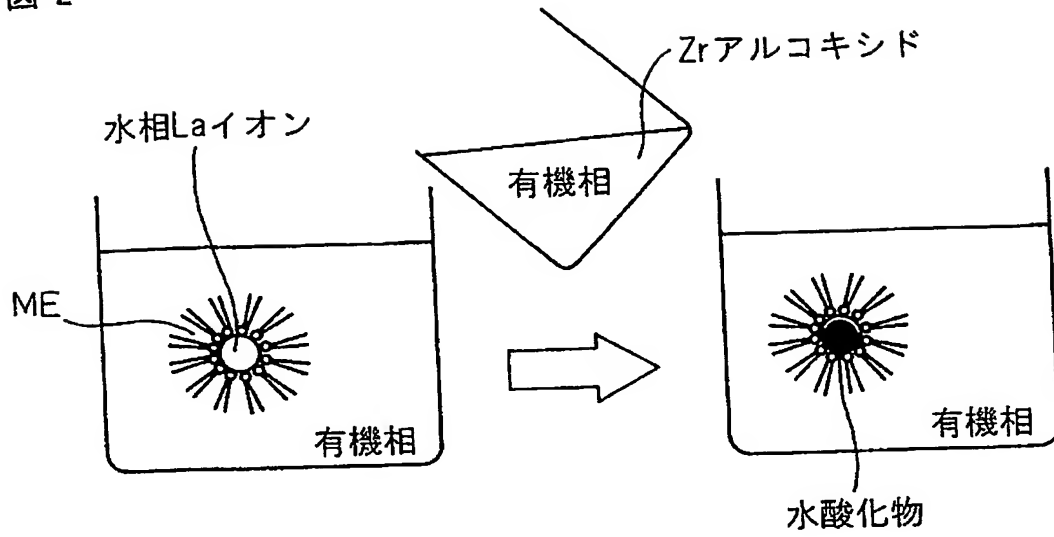


(C)



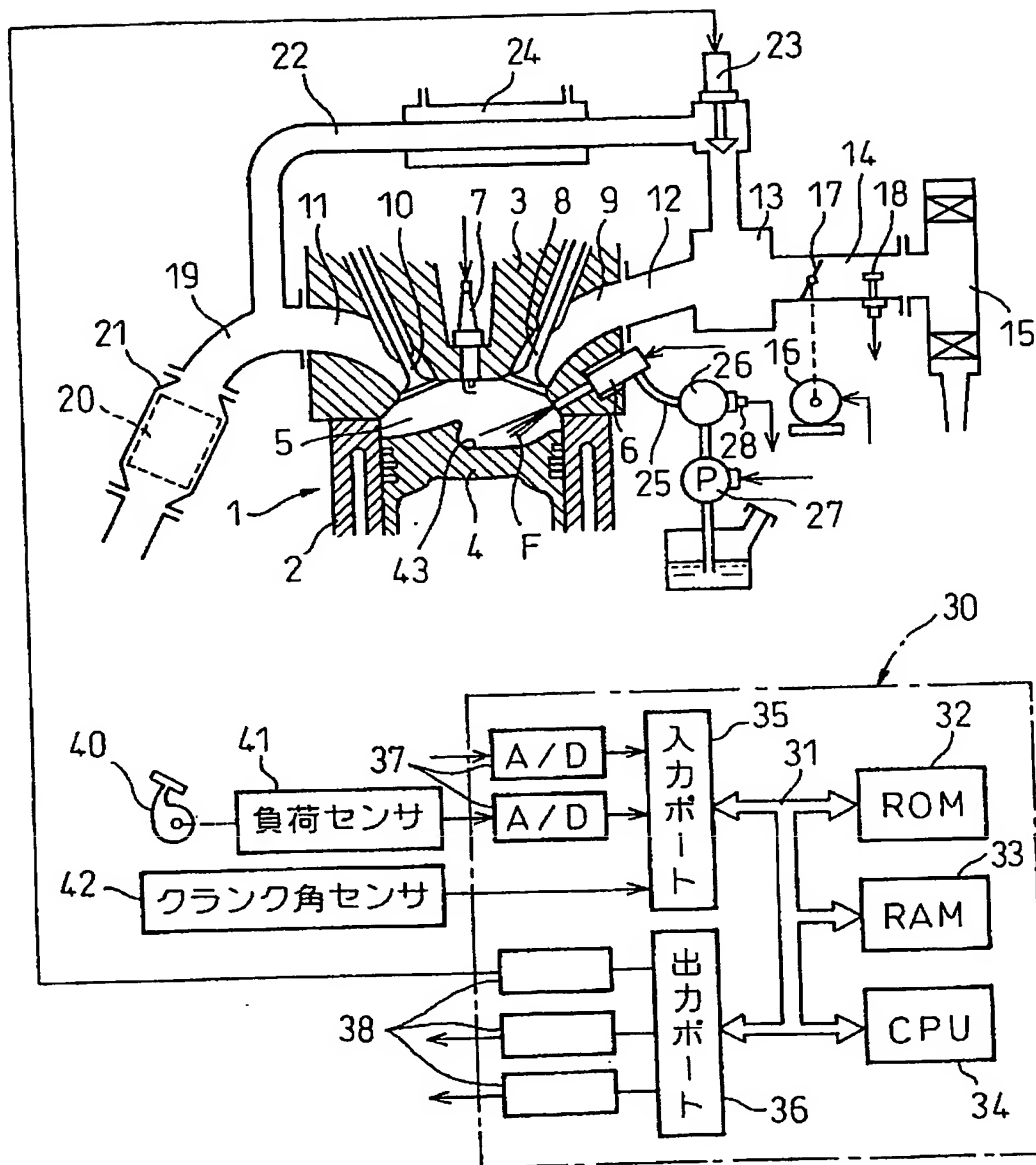
【図2】

図2



【図 3】

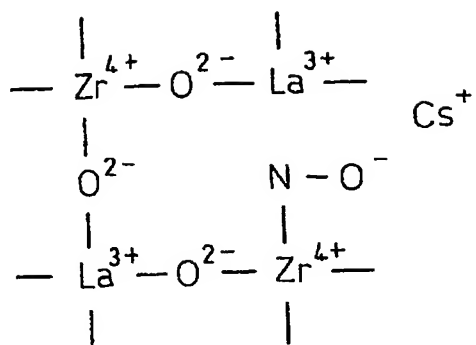
図 3



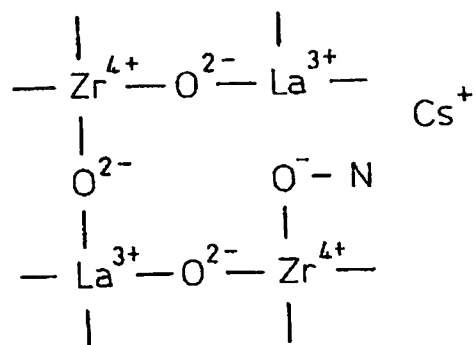
【図 4】

図 4

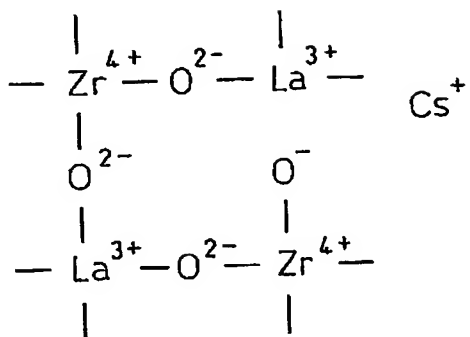
(A)



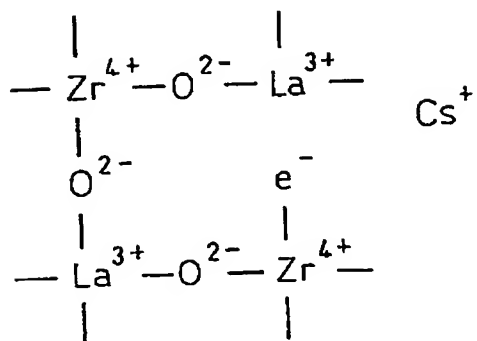
(B)



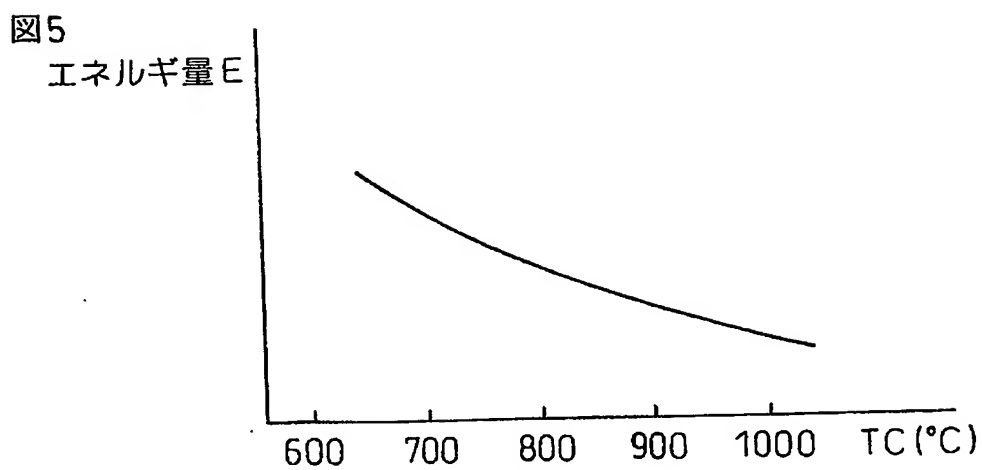
(C)



(D)



【図 5】



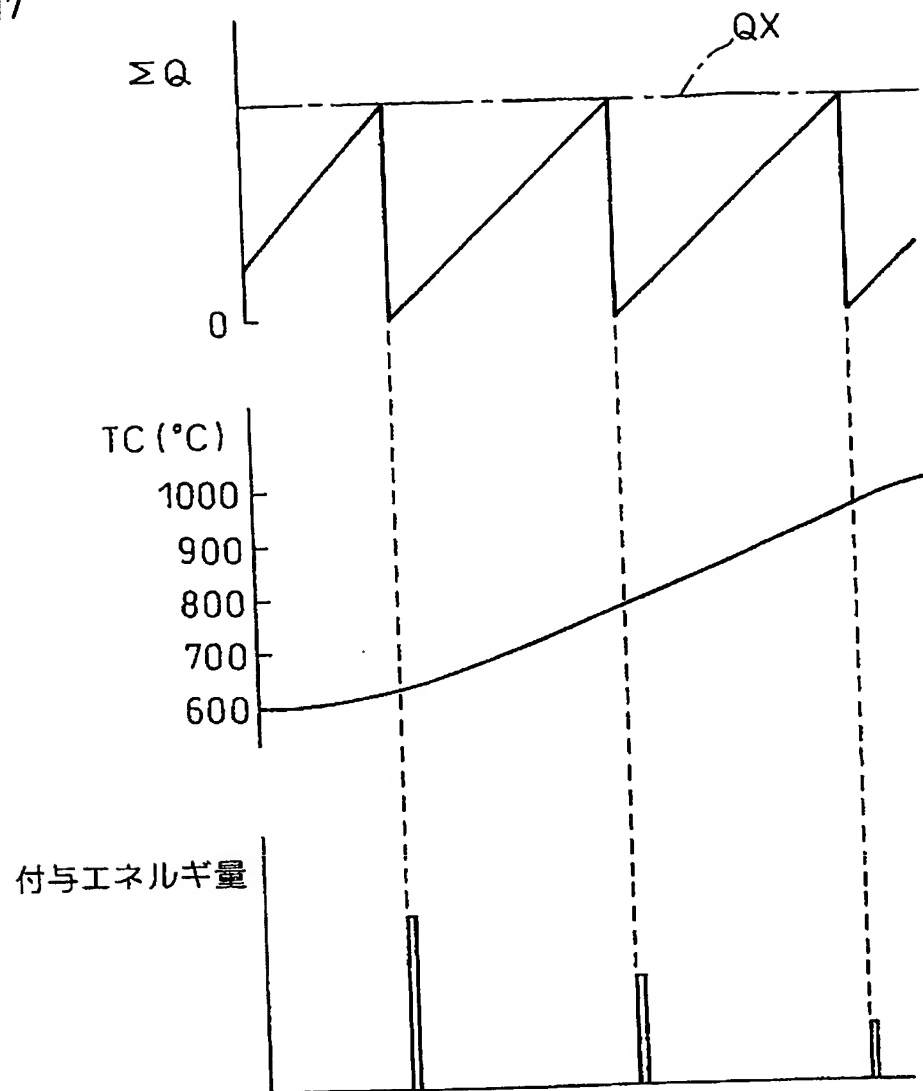
【図 6】

図6

| | | | | |
|---|--------------|--------------|------|--------------|
| L | $Q(NO)_{11}$ | $Q(NO)_{12}$ | ---- | $Q(NO)_{1n}$ |
| | $Q(NO)_{21}$ | | | ⋮ |
| | ⋮ | | | ⋮ |
| | $Q(NO)_{m1}$ | ----- | | $Q(NO)_{mn}$ |
| | | | | N |

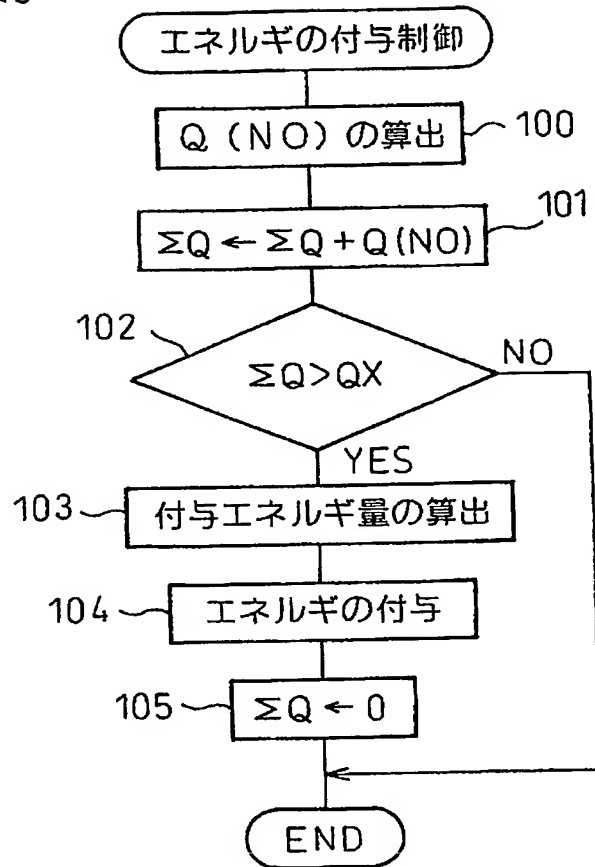
【図 7】

図 7



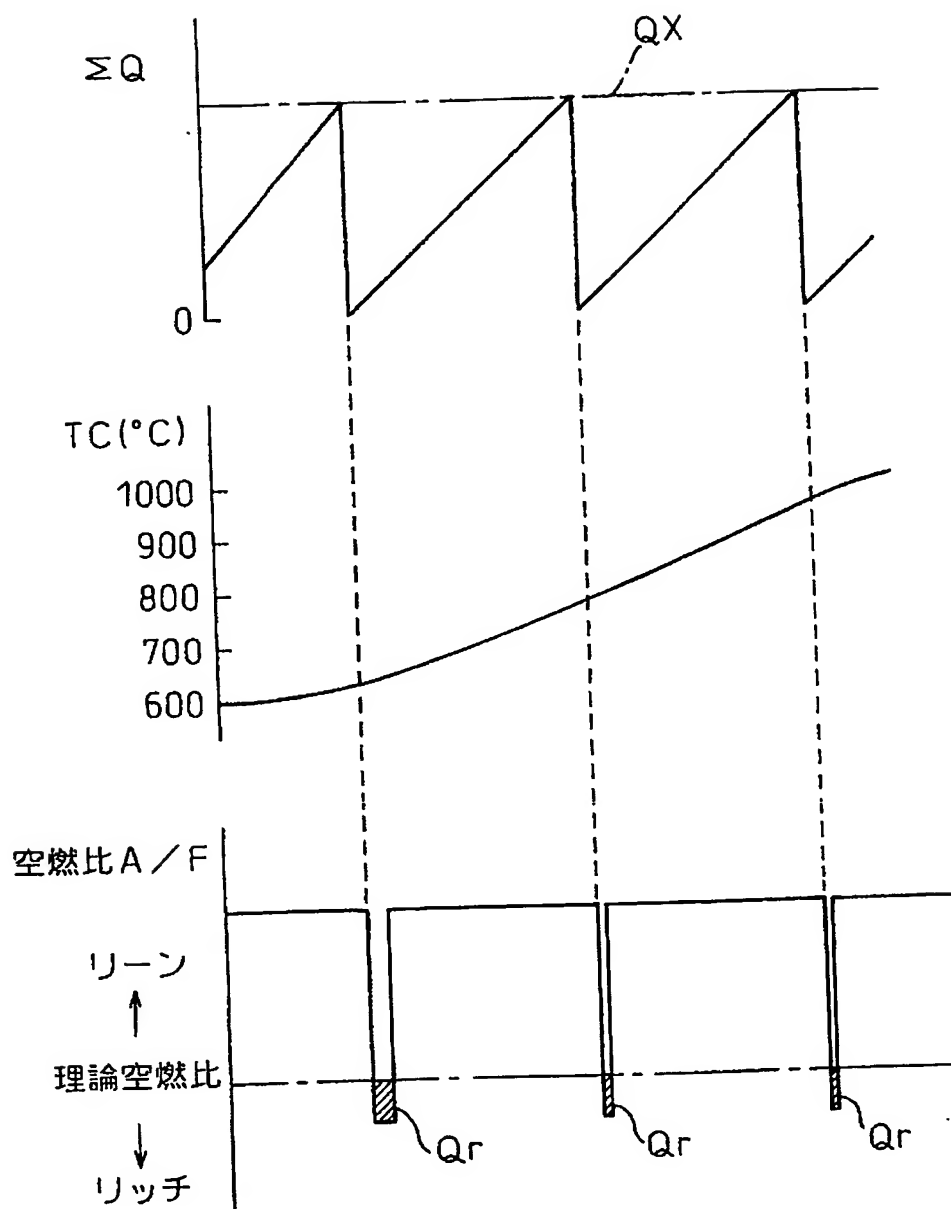
【図 8】

図8



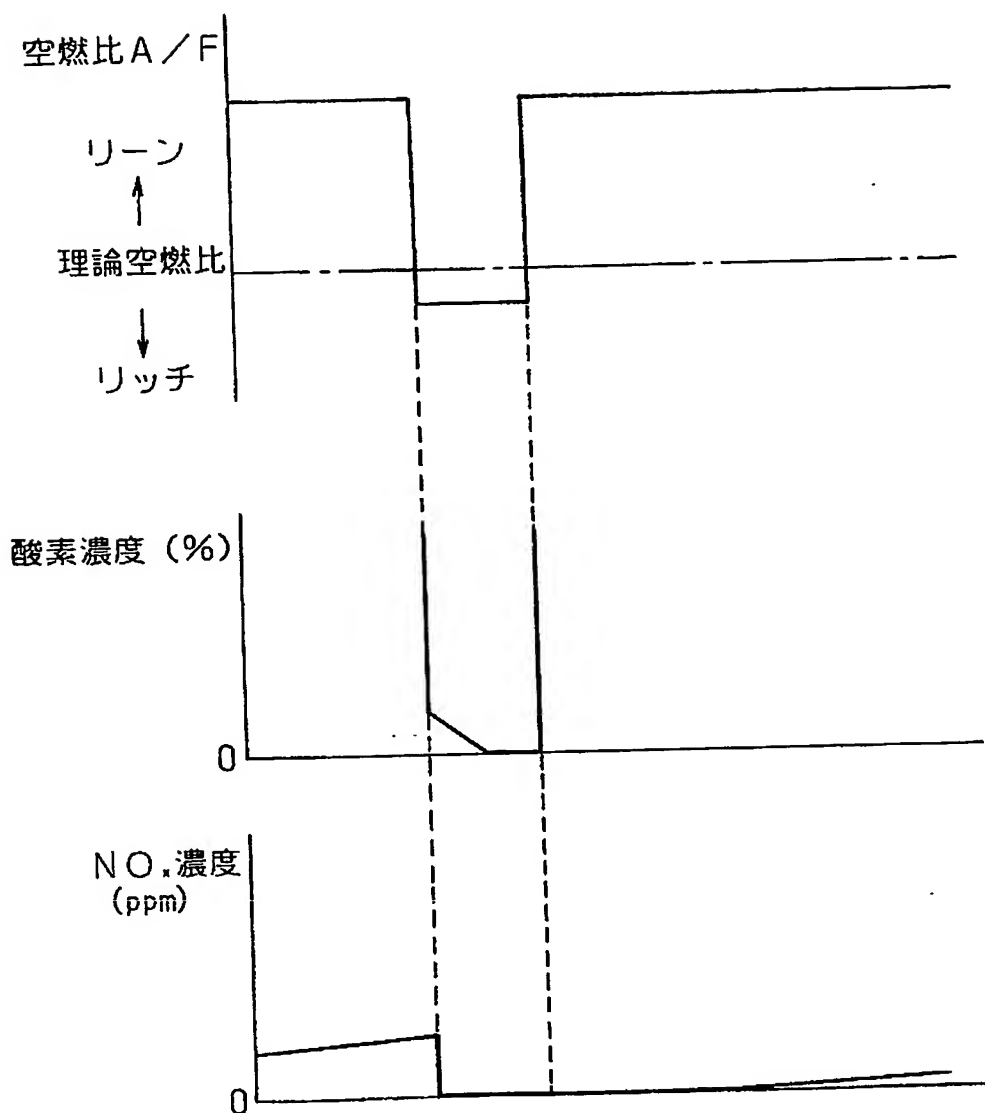
【図 9】

図 9



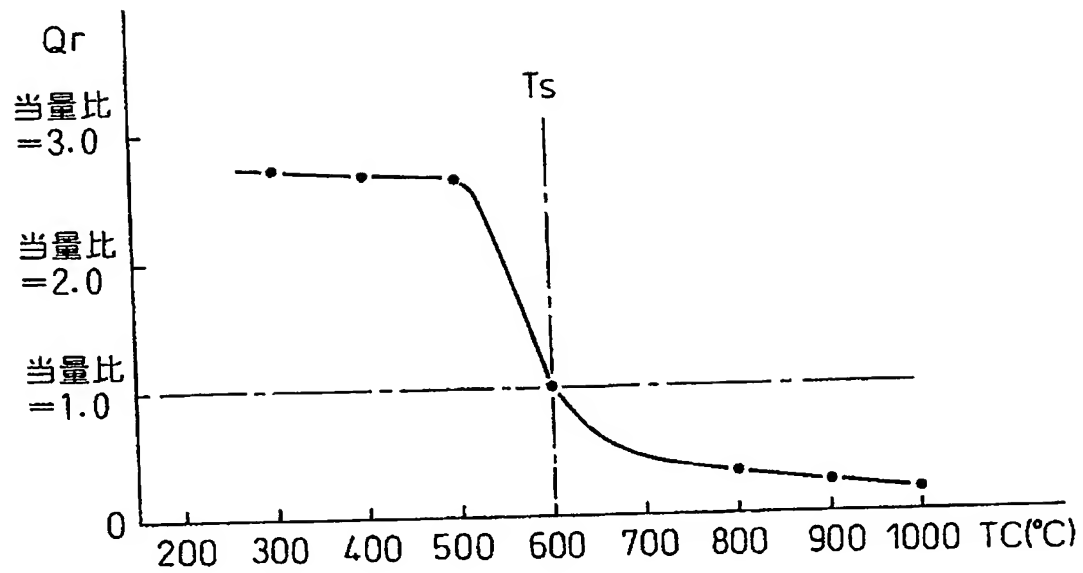
【図 10】

図10



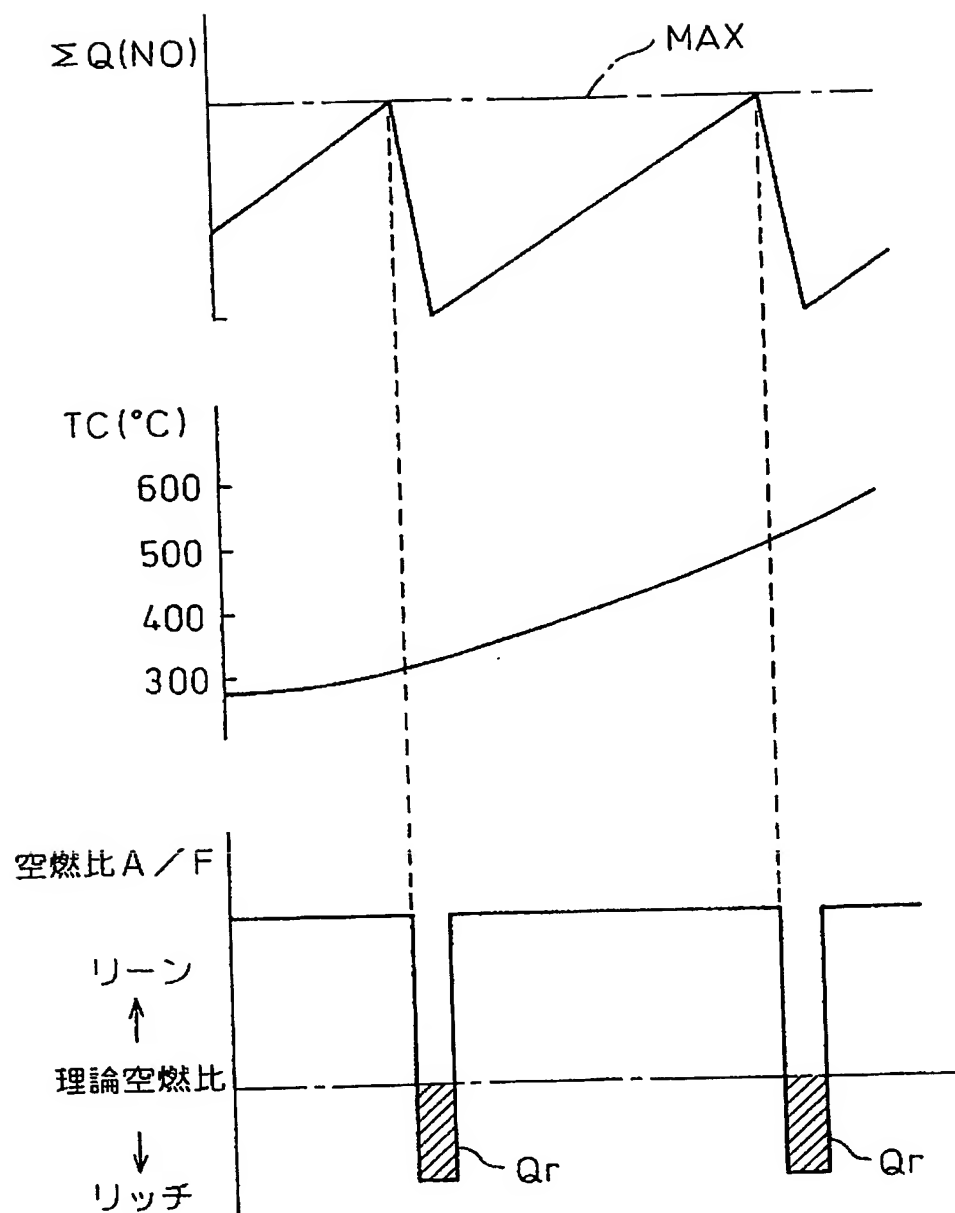
【図 11】

図11



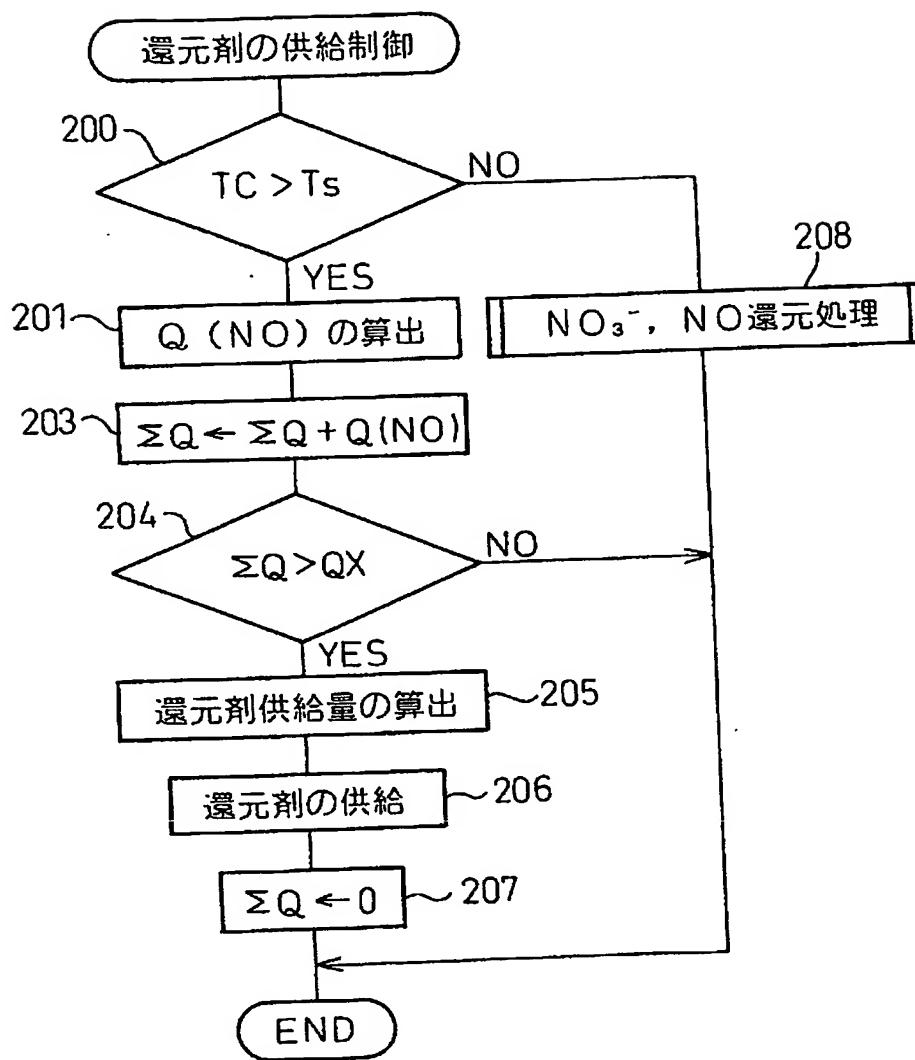
【図 12】

図12



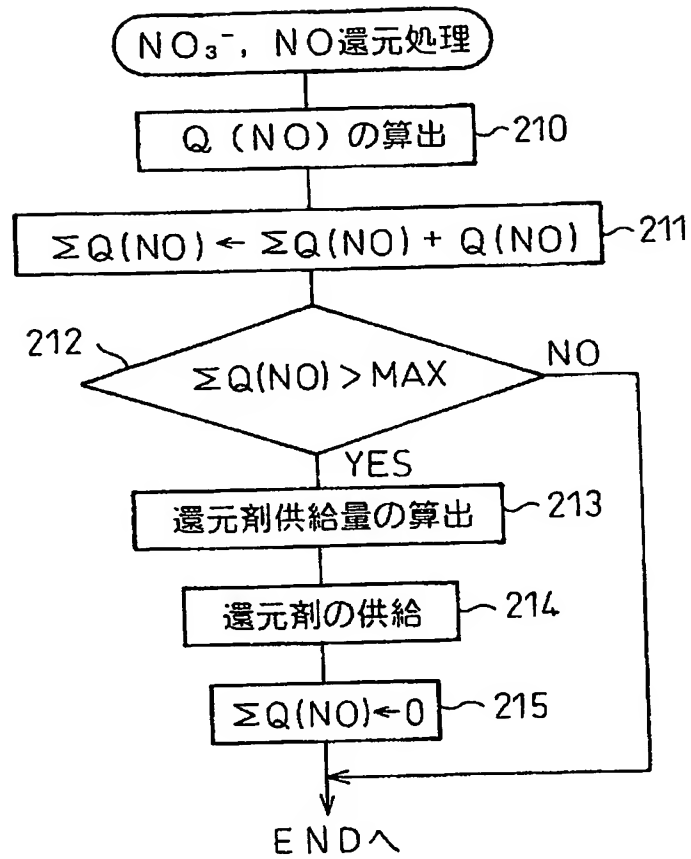
【図13】

図13



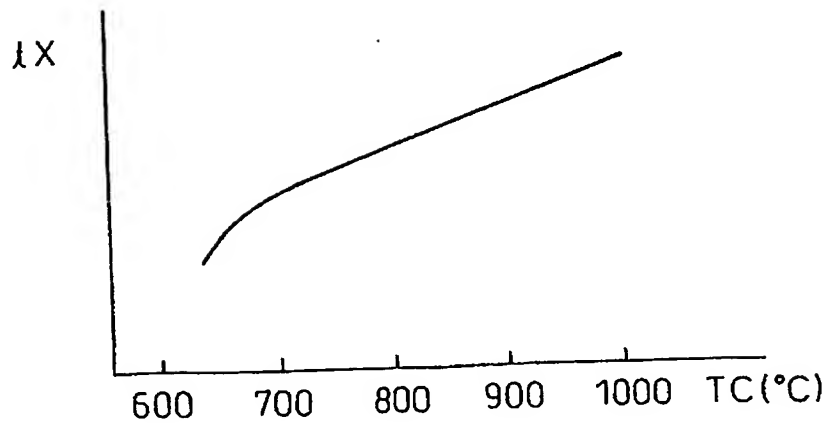
【図14】

図14



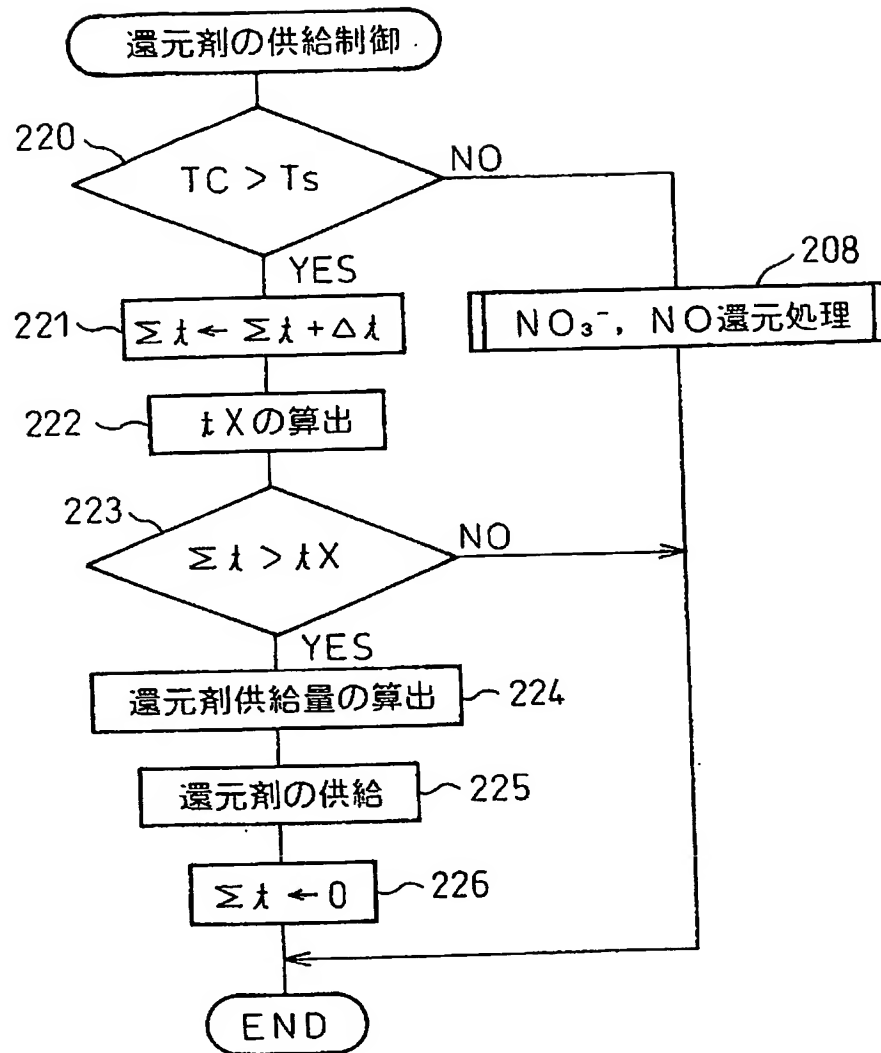
【図15】

図15

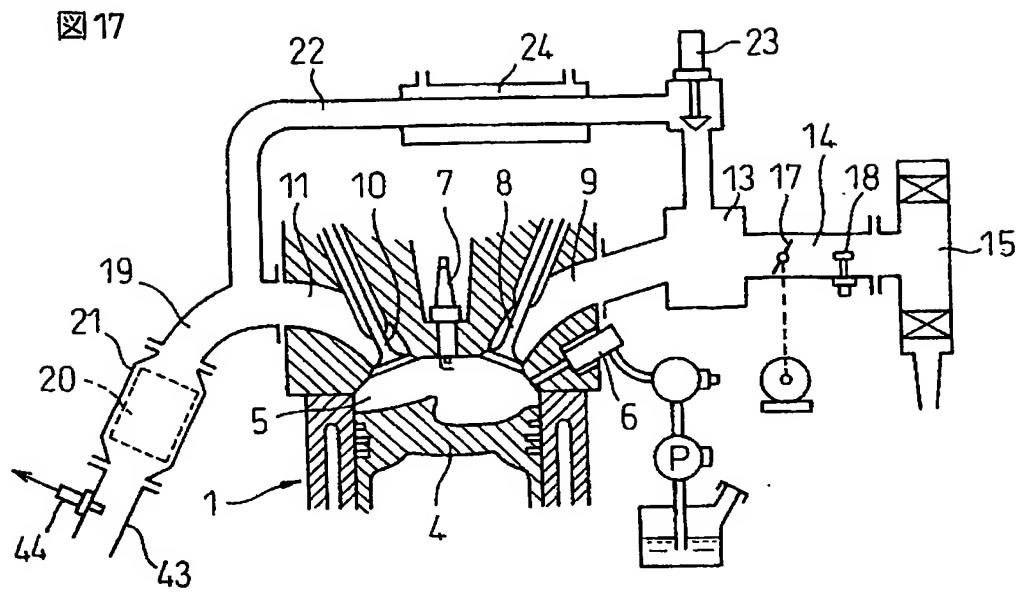


【図16】

図 16

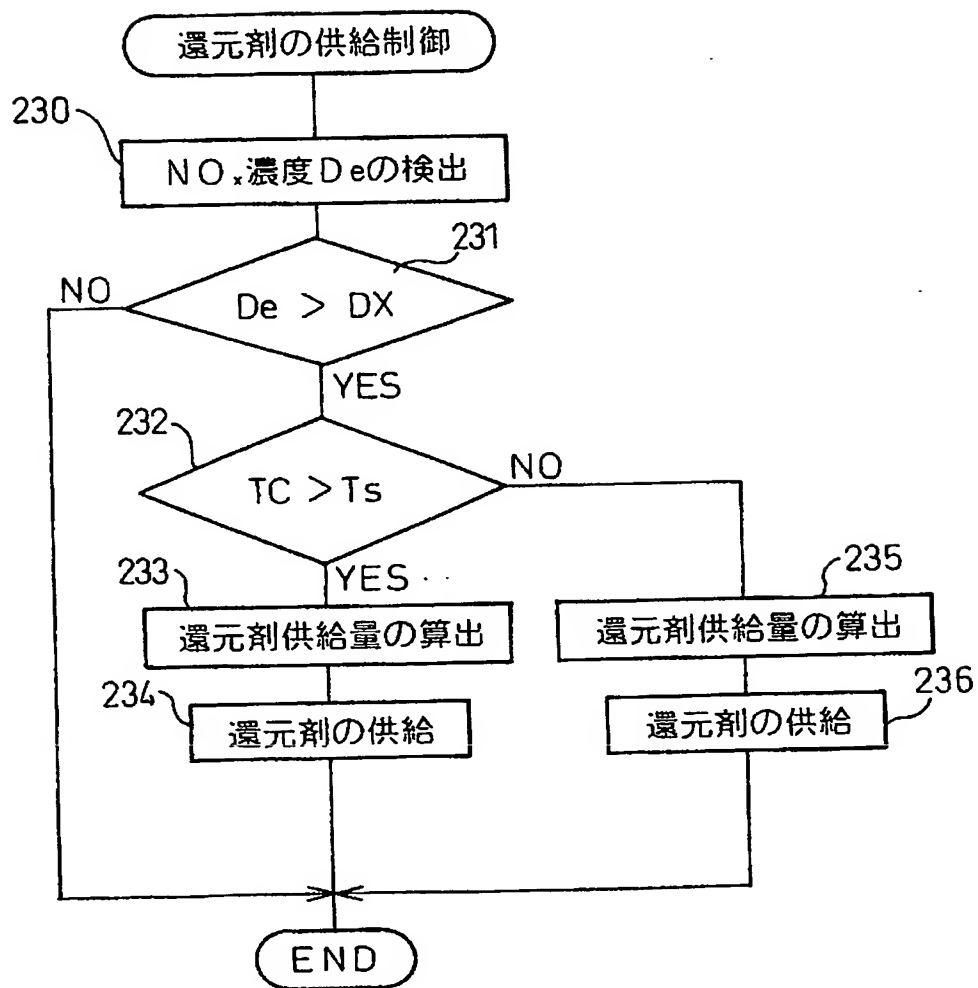


【図 17】



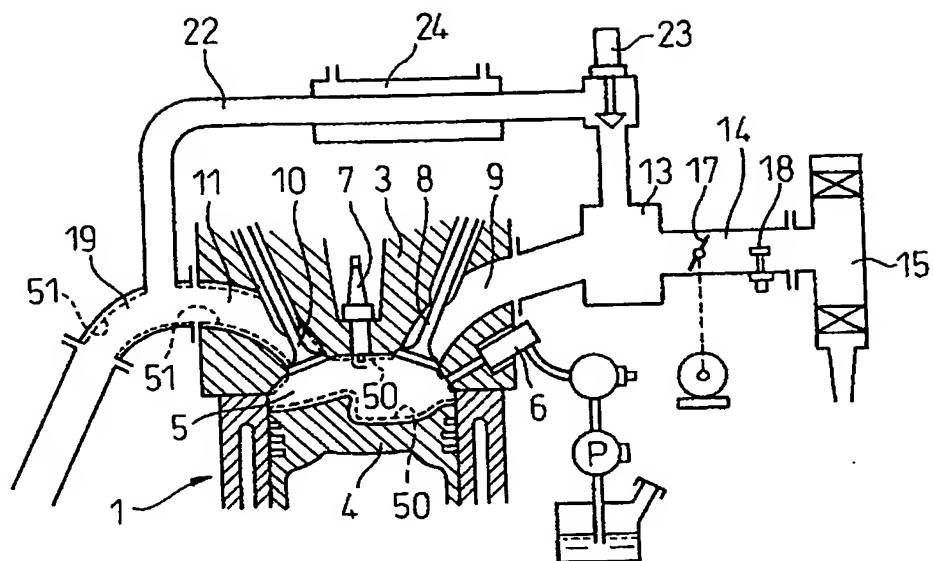
【図 18】

図 18



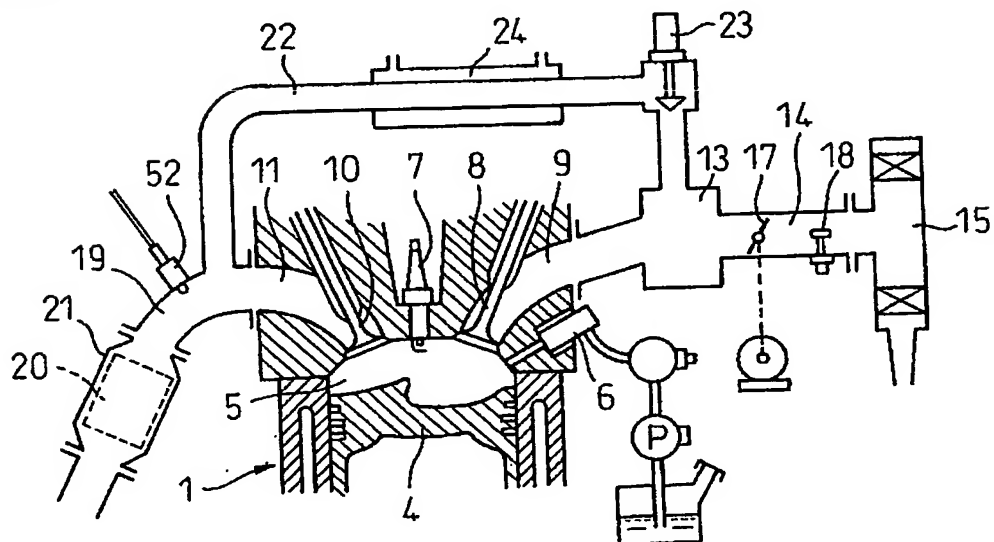
【図 19】

図 19



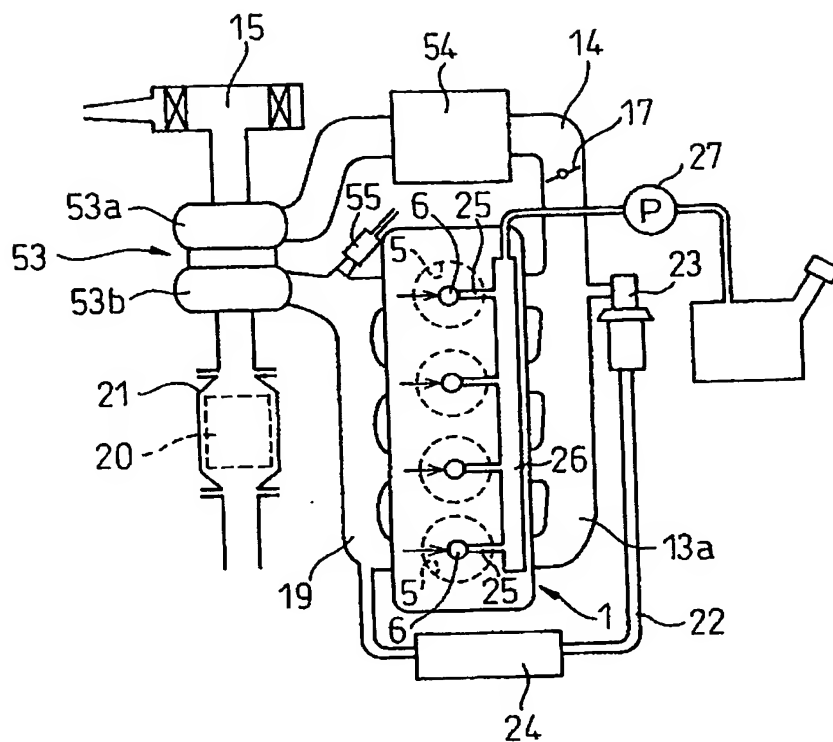
【図 20】

図 20



【図 21】

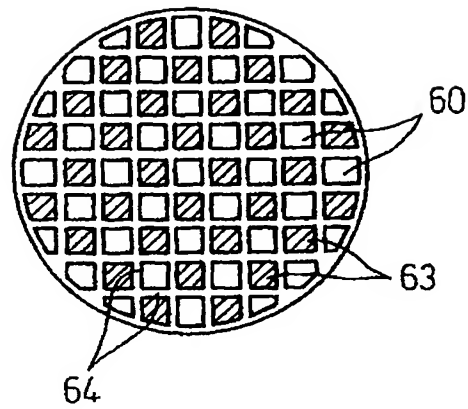
図 21



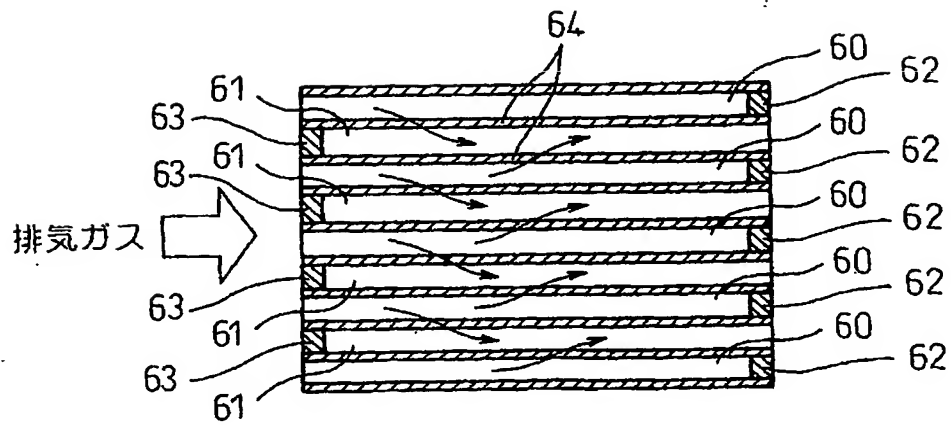
【図 22】

図22

(A)

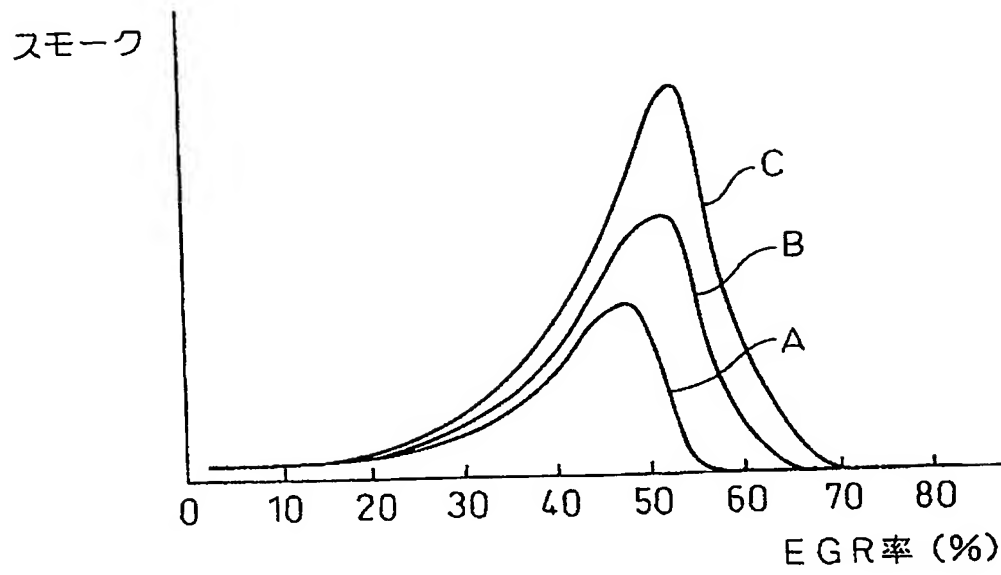


(B)



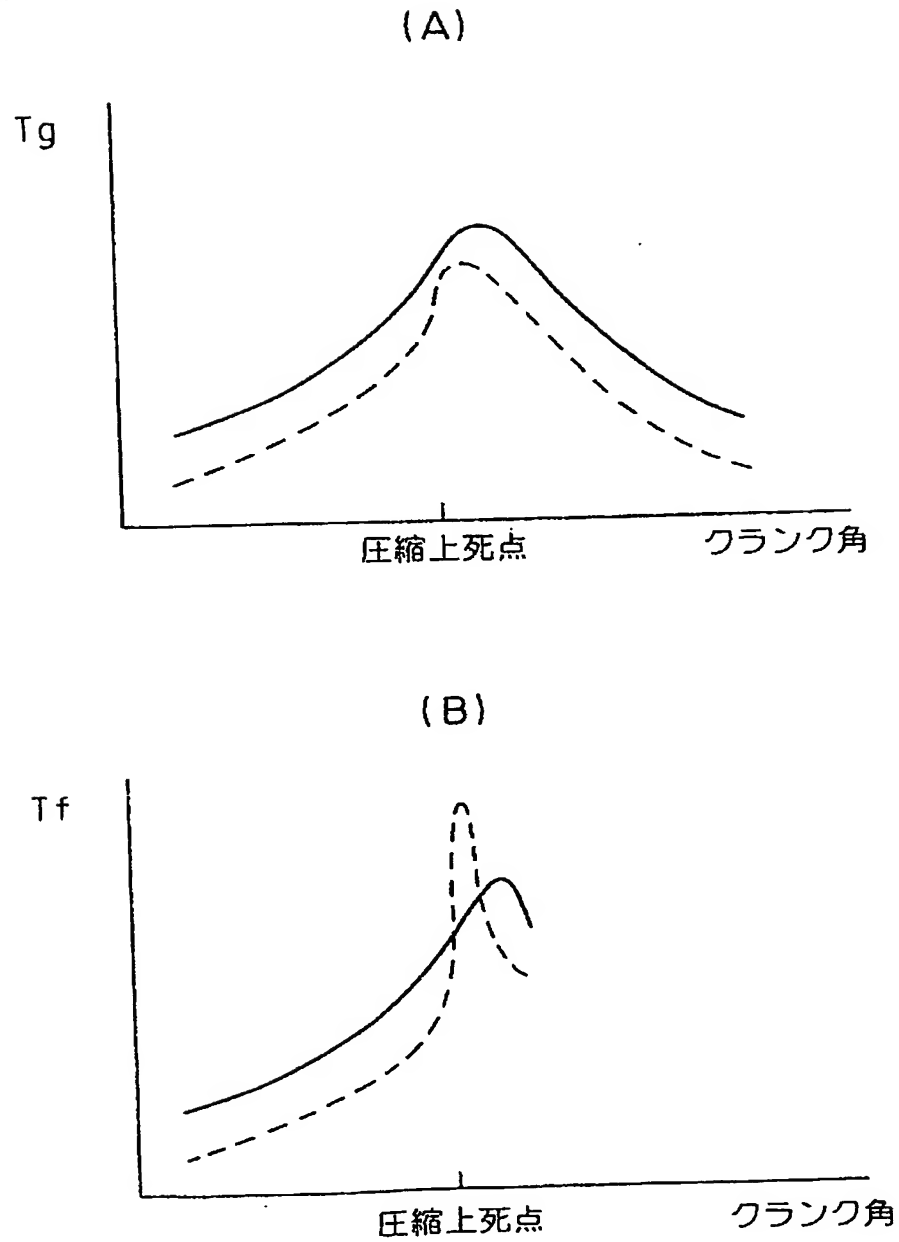
【図 23】

図23



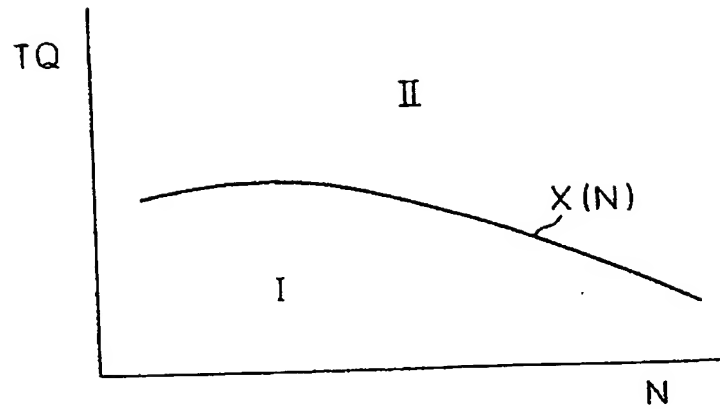
【図 24】

図 24



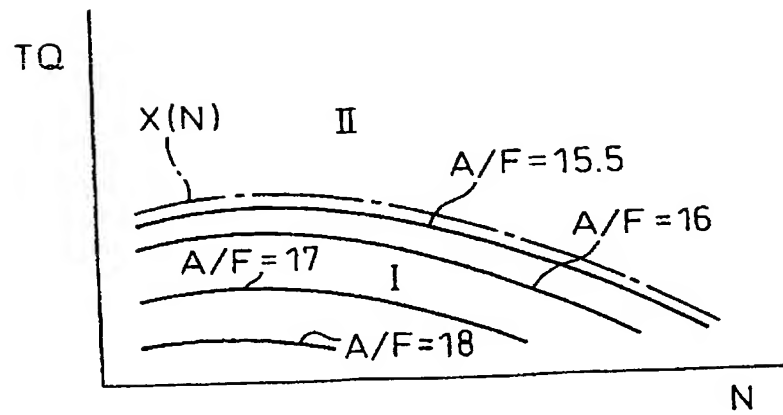
【図 25】

図25

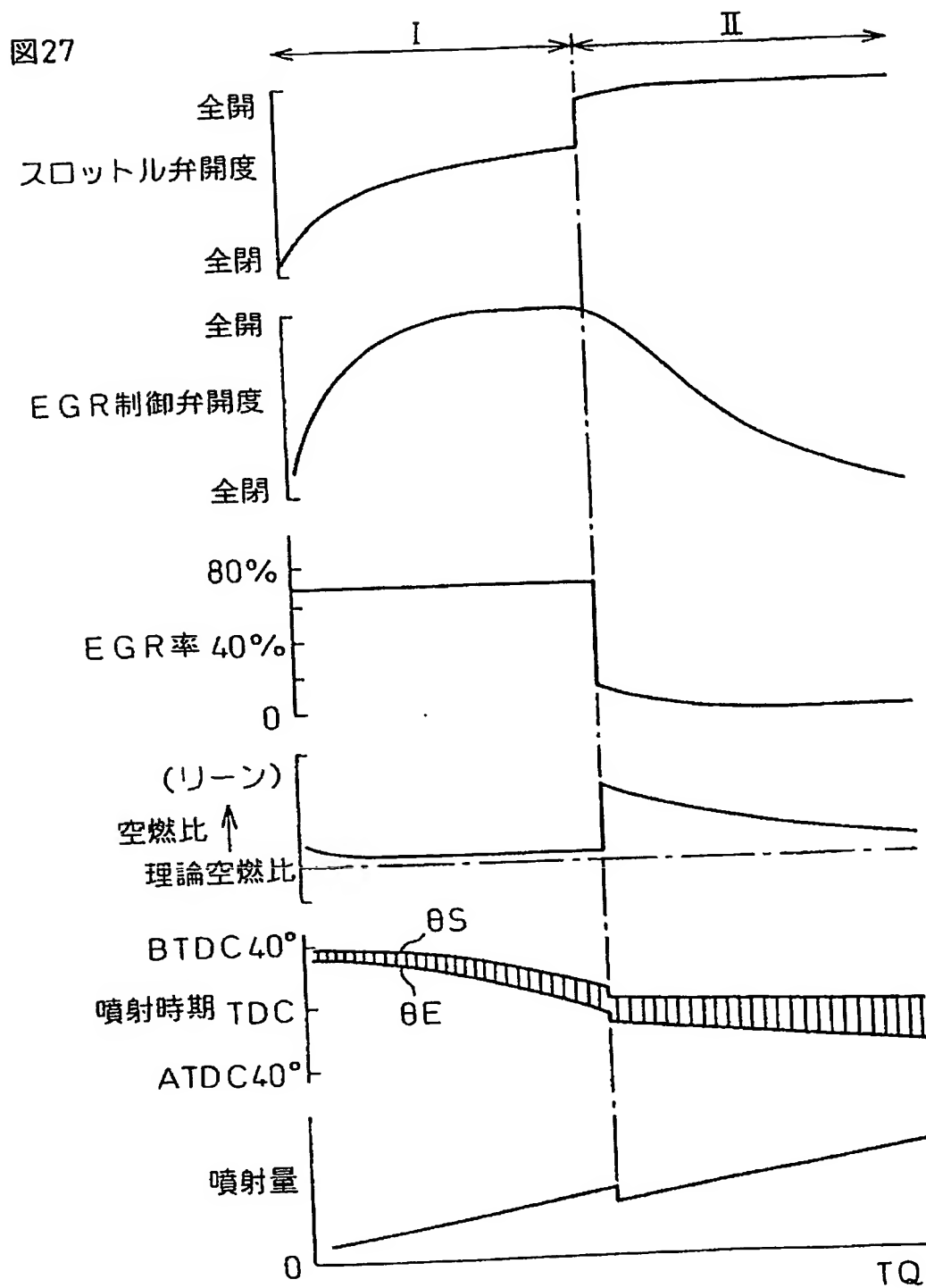


【図 26】

図26

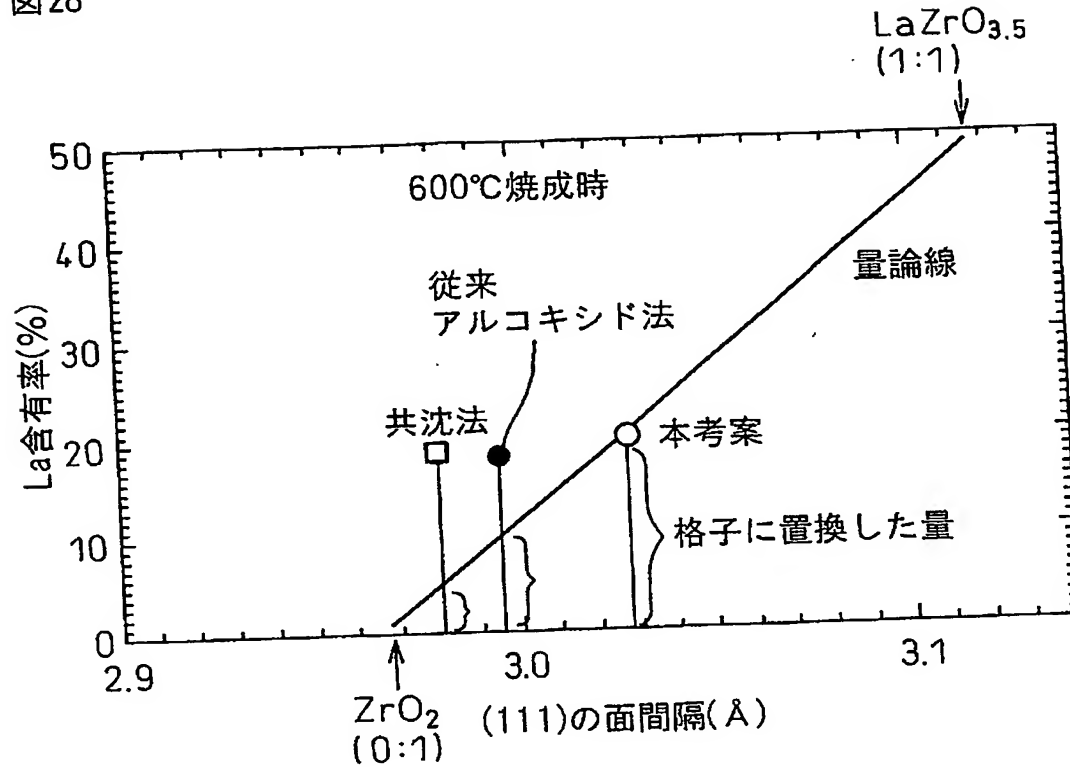


【図 27】



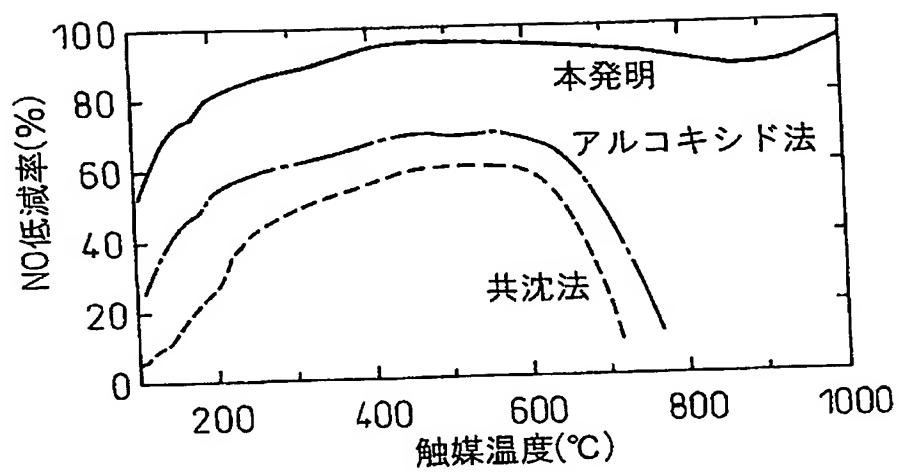
【図 28】

図 28



【図 29】

図29



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温に老いても浄化性能を発揮する排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 結晶性のジルコニウム複合酸化物にアルカリ金属と貴金属を担持させた排気ガス浄化用触媒において、前記ジルコニウム複合酸化物が、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素によってジルコニウムの一部が置換されており、この元素置換による結晶格子の伸びが略理論値となっている。

。 【選択図】 図28

特願 2 0 0 3 - 3 6 4 8 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015575

International filing date: 14 October 2004 (14.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-364852
Filing date: 24 October 2003 (24.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse